
Kokristallisation mit schwachen und starken Wasserstoffbrücken:
Addukte, Netzwerke, Interkalate und Clathrate

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades der
Naturwissenschaften im Fachbereich Chemie
der Universität Essen

vorgelegt von
Michael Kirchner
aus Johannesburg

Dezember 2002

Referent: Professor Dr. R. Boese

Korreferent: Professor Dr. R. Sustmann

Tag der mündlichen Prüfung: 20.12.2002

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 1998 bis November 2002 im Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen angefertigt.

Herrn Prof. Dr. R. Boese

gilt mein besonderer Dank für die Überlassung des Themas und die umfassende Betreuung der wissenschaftlichen Arbeit.

Herrn Prof. Dr. R. Sustmann danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Herrn Dieter Bläser danke ich für viele praktische Hilfestellungen in Probenpräparation und Kristallzucht.

Den jetzigen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe danke ich für das gute Arbeitsklima und die Kollegialität. Besonders nennen möchte ich Herrn Thorsten Omlor, Frau Dr. Annette Gehrke und Herrn Dr. Jordi Benet-Buchholz für zahlreiche Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. M. M. Haley danke ich für die Synthese von 1,3,5-Triethinylbenzol.

Herrn Prof. Dr. D. R. Powell danke ich für Hilfestellung bei der Lösung der Struktur des 2,5-Dimethylpyrazins.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem SFB 452 und Halliburton Company danke ich für finanzielle Unterstützung.

Meinen Eltern danke ich für ihre uneingeschränkte Unterstützung, nicht nur beim Verfassen dieser Dissertation.

Inhaltsverzeichnis

Kapitel 1 Einleitung.....	1
Kapitel 2 Wechselwirkungen der Ethinylfunktion.....	3
2.1 Die Ethinylgruppe als Wasserstoffbrückendonator.....	3
2.2 Die Ethinylgruppe als Wasserstoffbrückenakzeptor	4
2.3 Kooperativität an der Ethinylgruppe	4
Kapitel 3 Datenbankanalyse.....	7
3.1 Hintergrund der Einzelanalyse	7
3.2 Packungsmotive der Ethinylgruppe in der Literatur	7
3.3 Auswahl der Referenzmenge.....	8
3.4 Einteilung der Klassen.....	9
3.5 Ausgewählte Beispiele für jede Klasse	9
3.6 Unwägbarkeit innerhalb der Klassen.....	16
3.7 Schlussfolgerungen für die Ethinylgruppe	17
Kapitel 4 Kokristalle mit Ethinylfunktionen.....	19
4.1 Netzwerke	19
4.2 Multivariante Wechselwirkungen.....	20
4.3 Auswahl der Wasserstoffbrückenakzeptoren	23
4.4 Triethinylbenzol und Phenazin.....	25
4.5 Triethinylbenzol und Chinoxalin.....	28
4.6 Sterische Aspekte der Kokristallisation mit Ethinylgruppen	34
Kapitel 5 Kokristalle mit Ethin	37
5.1 Unterschiede zwischen Ethin und der Ethinylgruppe	37
5.2 Präperative Besonderheiten bei der Kokristallisation von Ethin ..	37
5.3 Fragestellungen für die Kokristallisation mit Ethin	38
5.4 Supramolekulare Addukte	39
5.5 Netzwerke	43
5.6 Die Einlagerung von Ethin	73
Kapitel 6 Gashydrate	83
6.1 Allgemeines	83
6.2 Experimentelle Details	84
6.3 Struktur des Wirtsgitters.....	87
6.4 Besetzung und Fehlordnung der Gastmoleküle.....	93
Kapitel 7 Diskussion im Zusammenhang.....	111
7.1 Gashydrate	111
7.2 Methanolische Systeme	113
7.3 Ethin und donorfremde Sauerstoffverbindungen	114
7.4 Ethin und Stickstoffheterozyklen	117

7.5 Kokristalle mit Ethinylverbindungen	122
7.6 Datenbank	123
7.7 Ausblick	123
Kapitel 8 Zusammenfassung	125
Kapitel 9 Anhänge	127
9.1 Daten zu den Röntgenstrukturanalysen	127
9.2 Atomkoordinaten und Versetzungsparameter	145
9.3 Zusätzliche Abbildungen	153
9.4 Literatur	155
9.5 Beteiligung an Publikationen	160
9.6 Lebenslauf	161



Kapitel 1

Einleitung

Seit ihren Anfängen als exakte Naturwissenschaft befasst sich die Chemie mit den kleinsten Bausteinen der Materie.^[1] Dieser Weg war und ist erfolgreich, da die makroskopischen Eigenschaften von Stoffen deutlich mit den Strukturen der sie aufbauenden Teilchen korreliert sind. Mit sich verändernden Fragestellungen aus neuen – biochemischen oder materialwissenschaftlichen – Forschungsfeldern müssen zunehmend Stoffeigenschaften vorhergesagt werden, die nicht in der Struktur der Moleküle fußen, sondern in ihrem Ursprung supramolekular sind.

Ziel der Kristallkonstruktion ist es, den Aufbau von kristallinen Festkörpern zu verstehen und, auf dem Verständnis aufbauend, die rationale Synthese oder Konstruktion von Kristallen mit definierter Struktur zu unternehmen. Mit der Einkristallstrukturanalyse steht eine einzigartige Methode zur Verfügung, die die vollständige Analyse kristalliner Materialien erlaubt. Die bei der Synthese von neuen Materialien gewonnen Erkenntnisse fließen zudem aus der Kristallkonstruktion in andere Disziplinen der supramolekularen Chemie ein.

Ausschlaggebend für erfolgreiche Kristallkonstruktion von Molekülkristallen ist die Kenntnis der schwachen Wechselwirkungen, sowohl in ihrem Einfluss auf die thermodynamische Stabilität des Kristalls als auch in ihrer Bedeutung im kinetischen Prozess der Kristallisation. Während dispersive Kräfte im allgemeinen den Hauptteil der intermolekularen attraktiven Kräfte ausmachen, sind sie ungerichtet und tragen nur wenig zur Struktur- bildung bei. Wasserstoffbrückenbindungen haben neben dem elektrostatischen Anteil auch einen kovalenten Anteil. Dadurch sind sie gerichtet und haben deutlichen Einfluss auf die Packung von Molekülen im Kristall.

Thema der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung von Wasserstoffbrücken unter Beteiligung der Ethinylgruppe. Dabei stehen ihre Einflüsse auf die Kristallpackung und das Wechselspiel von schwachen mit starken Wasserstoffbrückenbindungen im Vordergrund. Es werden drei methodische Ansätze der Kristallkonstruktion kombiniert, worin auch die Besonderheit dieser Arbeit zu sehen ist:

- Die Untersuchung von Reihen ähnlicher Verbindungen erlaubt es, Schlussfolgerungen nicht nur auf das unsichere Fundament von Einzelbeobachtungen zu stellen, sondern aus dem Vergleich mehrerer Kristallpackungen Tendenzen zu erkennen. Eigene, experimentell bestimmte Packungen werden daher mit literaturbekannten Packungen verglichen.
- Durch Kokristallisation ist es leicht möglich, eine Vielzahl verschiedener funktioneller Gruppen zusammenzuführen. Die Kokristallisationspartner haben zudem eine größere Freiheit in der relativen Geometrie ihrer Anordnung zueinander, so dass sich optimale Wechselwirkungen ergeben oder auch keine Kokristalle, wenn die Partner nicht zueinander passen. Allerdings erfordert Kokristallisation aufwendigere experimentelle Methoden.
- Dies gilt insbesondere für die Kokristallisation von Gasen mit Flüssigkeiten, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelt wurde. Kleine Moleküle wie Ethin haben den Vorteil, dass die zu untersuchenden funktionellen Gruppen bezüglich der intermolekularen Wechselwirkungen nicht in Konkurrenz zu einem Molekülgerüst treten.

Kleine, hochsymmetrische Moleküle können zudem als Modellsubstanzen dienen. Die geringe Atomzahl erlaubt die Anwendung theoretischer Methoden, auf deren kalkulatorische Unterstützung die chemischen Intuition langfristig nicht verzichten kann. Auf die Durchführung von Rechnungen zu den bestimmten Packungen wurde jedoch wegen fehlender Expertise in diesem Gebiet verzichtet.^[2]

Nach einem Überblick zu Wasserstoffbrückenbindungen der Ethinylfunktion im zweiten Kapitel werden im dritten Kapitel Packungen von Ethinylverbindungen analysiert, um supramolekulare Struktur motive der Ethinylgruppe herauszuarbeiten. Diese werden in den Kapiteln vier und fünf zunächst für Kokristalle mit Ethinylgruppen und dann für Kokristalle mit Ethin weiter untersucht. Ethin zeigt eine reiche Fülle von Kokristallen, beginnend bei supramolekularen Addukten bis hin zu Einschlussverbindungen. Den Gashydraten von Ethin und anderen aliphatischen Gasen ist das sechste Kapitel gewidmet. In den abschließenden Kapiteln werden die Ergebnisse diskutiert und zusammengefasst.



Kapitel 2

Wechselwirkungen der Ethinylfunktion

2.1 Die Ethinylgruppe als Wasserstoffbrückendonor

Die endständige Ethinylgruppe kann in intermolekularen Wechselwirkungen als Wasserstoffbrückendonor fungieren. Gegenüber anderen Wasserstoffbrückenbildnern wie O–H oder N–H zeichnet sie sich durch eine geringere Stärke aus, während grundsätzliche Charakteristika der Wasserstoffbrückenbindung erhalten bleiben wie etwa die Abhängigkeit der Stärke von der Azidität des Donors und der Basizität des Akzeptors.^[3] Innerhalb der Kohlenwasserstoffverbindungen gehört das Wasserstoffatom an der Kohlenstoffdreifachbindung zu den am stärksten aziden Protonen und ist damit ein starker Wasserstoffbrückendonor unter den schwachen.

2.1.1 Statistische Daten

Als Folge der vergleichsweise geringen Donorstärke ist auch der Beitrag zur Gitterenergie in Kristallen geringer.^[4] Wasserstoffbrücken mit Ethinylgruppen werden deshalb besonders dann im Festkörper erwartet, wenn sie die einzigen Donoren sind oder neben den von stärkeren Donoren ausgebildeten Motiven sekundäre Motive bilden können.

Einen Hinweis dafür, dass diese Erwartung korrekt ist, liefert die Häufigkeitsabschätzung in der Isostar-Datenbank.^[5,6] In Isostar finden sich 133 Einträge, die sowohl eine Ethinylgruppe als auch, exemplarisch, ein terminales Sauerstoffatom enthalten. Von diesen bilden 64 eine Wasserstoffbrücke aus.

Bei der Beschreibung von Wasserstoffbrücken werden häufig geometrische Parameter herangezogen. Gerade bei schwachen Wasserstoffbrücken, wie sie die Ethinylfunktion ausbildet, sind jedoch Definitionen der Wasserstoffbrückenbindung nur über die Geometrie wenig sinnvoll. So zeigt das Histogramm dieser Abstände keine Gaußverteilung, die deutlich von den lediglich dispersiven Wechselwirkungen getrennt ist, wie es bei starken Wasserstoffbrückenbindungen der Fall ist.^[3] Ebenso ist die berechnete Energiehyperfläche über einen weiten Winkelbereich sehr flach.

Dennoch können Wasserstoffbrücken der Ethinylfunktion als gerichtet beschrieben werden. Dies gilt insbesondere da die Geometrie der gesamten funktionellen Gruppe, über die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung bis zur Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung, linear fixiert ist. Andere Wasserstoffbrückendonoren wie eine Hydroxylgruppe oder ein primäres Amin ermöglichen eine effektive Rotation um die Bindung zum Donoratom, die auch zu einer breiteren Verteilung des θ Winkels an der Wasserstoffbrücke führt.

Die gemittelte Geometrie der Wasserstoffbrücke der Ethinylfunktion ist gekennzeichnet durch eine breite und flache Verteilung der intermolekularen Abstände[§]: 1,99 Å ist die kürzeste berichtete Entfernung in der CSD, viele C-H \cdots O Abstände liegen im Bereich von $d = 2,3$ bis 2,5 Å.^[3]

Die Verteilung der intermolekularen Winkel C-H \cdots X ist breiter, verglichen mit denen starker Wasserstoffbrücken. Jedoch muss bei der Ethinylgruppe der Raumwinkel berücksichtigt werden, dies entspricht einer Wichtung mit $1/\sin \theta$ (*cone correction*). Für die Ethinylgruppe findet sich dann mit einem mittleren Winkel von $\psi = 152(2)^\circ$ eine eher lineare Ausrichtung, was die größere Stärke z.B. gegenüber olefinischen Wasserstoffatomen mit $\psi = 143(1)^\circ$ oder gar aliphatischen mit $\psi = 137,1(7)^\circ$ zeigt.^[3]

2.2 Die Ethinylgruppe als Wasserstoffbrückenakzeptor

Neben der Donorfunktion in Wasserstoffbrücken kann eine Ethinylgruppe auch als Akzeptor einer Wasserstoffbrücke wirken.^[3] Basis hierfür ist die hohe Bindungselektronendichte, die die Ethinylgruppe zu einem dem Phenylring vergleichbaren π -Akzeptor macht.^[7,8] Die Akzeptorwirkung tritt nicht nur gegenüber einer anderen Ethinylgruppe auf, sondern ist auch in Wasserstoffbrücken mit anderen Donoren verbreitet. Wie bei der π -Akzeptorwirkung des Phenylringes wird bei der Ethinylgruppe im Kristall keine feste Geometrie präferiert. Sowohl der Bindungsmittelpunkt als auch beide Einzelatome sind Anknüpfungspunkte für die intermolekulare Brücke. Grundsätzlich wird aber eine T-artige Geometrie angestrebt.

2.3 Kooperativität an der Ethinylgruppe

Da die Ethinylfunktion als Donor und als Akzeptor gleichzeitig auftreten kann, stellt sich die Frage der Kooperativität.^[9]

[§] Die Geometrie einer Wasserstoffbrücke zwischen zwei Molekülen (kurz: intermolekulare Abstand) wird in der Literatur mit drei Parametern wiedergegeben. Der Parameter d bezeichnet den Abstand von dem (üblicherweise) normalisierten Wasserstoffatom bis zum Akzeptoratom. D bezeichnet den Abstand von Donor- zu Akzeptoratom. θ ist der am Wasserstoffatom gemessene Winkel zwischen diesen drei Atomen.

Gerade für Netzwerke von schwachen Wasserstoffbrückenbindungen ist Kooperativität entscheidend, da durch sie die Gesamtenergie des Netzwerkes gegenüber nicht-kooperativen Anordnungen gestärkt werden kann. Die Frage der Kooperativität ist auch in biologischen Systemen wichtig, da hier häufig mehrere Wasserstoffbrücken auf verschiedene Art untereinander angeordnet sein können. Hierbei hat sich gezeigt, dass gleichgerichtete oder homodrome Anordnungen gegenüber anderen bevorzugt gebildet werden.^[10]

Grundsätzlich polarisiert eine Wasserstoffbrücke an der π -Bindung einer Ethinylgruppe diese leicht und stabilisiert damit eine andere von ihr ausgehende Wasserstoffbrücke weiter. Daher bildet sich in durch Wasserstoffbrücken kettenartig verbundenen Ethinylgruppen ein kooperativer Effekt aus, der die Gesamtanordnung energetisch begünstigt. Es muss allerdings berücksichtigt werden, dass die Effekte der Kooperativität mit der geringeren Bindungsstärke der Wasserstoffbrücken von Ethinylgruppen ebenfalls abnehmen.



Kapitel 3

Datenbankanalyse

3.1 Hintergrund der Einzelanalyse

Zur Knüpfung von kovalenten Bindungen in organischen Molekülen steht eine umfangreiche Literatur zur Verfügung, die auf Fragen der Edukte, Reaktionswege, Produkte, Ausbeuten, Spezifität und Stereochemie eingeht. Zur Darstellung definierter, intermolekularer Wechselwirkungen sind Informationen in dieser Fülle nicht zu finden. Jedoch können kristallographische Datenbanken mit passend ausgearbeiteten Fragestellungen durchsucht werden, um Aufschluss über entsprechende Tendenzen zu finden.^[4,11] Die Packungen der gefundenen Moleküle müssen jedoch weiterhin einzeln analysiert werden, um die Gemeinsamkeiten oder Unterschiede herauszustellen. Eine bloße statistische Erfassung von Abständen und Winkeln ist hilfreich, kann aber nur einen Teil der Informationen wiedergeben. Die Beobachtungen können dann als eine Form der „Syntheseerfahrung“ in die Auswahl der zu kristallisierenden Verbindungen einfließen.

Für die vorliegende Arbeit ist das Verhalten der Ethinylgruppe gegenüber anderen funktionellen Gruppen von besonderem Interesse.

3.2 Packungsmotive der Ethinylgruppe in der Literatur

Besonders Steiner und Desiraju haben zu intermolekularen Wechselwirkungen der Ethinylgruppe statistische Datenbankanalysen durchgeführt und kommen zu fünf wesentlichen Ergebnissen.^[3] Zunächst ist die endständige Ethinylgruppe fähig, wasserstoffbrückengebundene Netzwerke aufzubauen, was durch zahlreiche Beispiele belegt ist. Ein Hauptmotiv sind zwei Ethinylgruppen in T-artiger Geometrie, die zu planaren oder helikalen, infiniten Ketten angeordnet sind. Moleküle mit zu Hydroxylgruppen geminalen Ethinylgruppen neigen dazu, Dimere über $\text{O}-\text{H}\cdots\text{C}$ Wechselwirkungen zu bilden. Es sind zudem starke Ähnlichkeiten zwischen den Synthonen der Hydroxyl-, der Ethinyl- und der Halogengruppe festzustellen, auch wenn sich die präferierten Wechselwirkungsgeometrien im Detail unterscheiden.^[12] Insgesamt ist eine so starke Verschränkung der durch die

Ethynylgruppen aufgebauten Netzwerke mit denen der durch andere Wechselwirkungen erzeugten Netzwerke festzustellen, dass „eine Unterscheidung zwischen primärem und sekundärem Netzwerk nicht möglich ist“[§].

3.3 Auswahl der Referenzmenge

Um die Interaktion der terminalen Ethynylgruppe mit anderen funktionellen Gruppen einschätzen zu können, wurde die CSD von Oktober 1998 nach Ethynylgruppen durchsucht.^[11] Die gefundenen 3360 Einträge mit Ethynylgruppe mussten weiter eingeschränkt werden, um eine aussagekräftige Menge zu erhalten. Insbesondere wurde die Koordination an metallische Zentren ausgeschlossen, lediglich terminale, protonierte oder deuterierte Ethynylgruppen zugelassen und bei Wiederholungsmessungen die älteren verworfen. Eine große Gruppe von 84 Strukturen mit funktionalisierten Steroiden blieb ebenfalls unberücksichtigt.[§] Aus der sich ergebende Gruppe von 301 Strukturen wurde zufällig ein repräsentativer Bestand von 94 ausgewählt, wobei fehlgeordnete Packungen nicht einbezogen wurden. (siehe Tabelle 3-1)

Tabelle 3-1: Liste der auf ihre Packungsmotive untersuchten Strukturen der CSD; angegeben ist jeweils der REFCODE.

ACETYL05	FEHREP	NAMZOQ	TICYEJ
BABFIT	GERWIJ10	NAQYIN	TICYIN
BAFNOL	HAXYOU	NECMUD	TOYJEW
BETXAZ01	HESDUE	NECNAK	VEFPIF
BUYNAC	HEZBOD	NEWXOC	VEVBON
BYACCO	HEZVEN	NIDZOP	VUYXES
CAACTY	HIFSUK	NIFJOB	WAYHEJ
CAPARO	JUSVIC	NIMREG	WETNAK
CHAMCY	KAXKID	NIMRIK	YUHTOK
COKDEL	KIRHIC	NOPKAE	YUPNAY
COWVOZ	KIRHOI	PASZAK	YUPRAC
DADPAZ	KOHVIM	PENTYN	YUPREG
DAMDUQ	KOXBEE	PINVOX	YUXJEG
DEYNAP	KUPNEO	PRPGBZ	ZAHQEE
DIJZOL	KUZCEN	REGGUF	ZEHFUN
DISNUO	LEVMUU	REGHUG	ZEHGAU
DOJHAL	MIPAHY	RODZUF	ZEHGEH
DOJHEP	MPROLA10	RUKDOQ	ZEHGEY
DPDEYS	NAGZOK	SAYZIB	ZIKXOG
ECEYPA10	NAMKIV	SULMIV	ZOEYPA10
ETYNBZ01	NAMKUH	TADJUD	ZORSAA
ETYXUR	NAMLAO	TARYEQ	ZULDEP
EYHPIP	NAMZAC	TECQEX	
EYTMPO10	NAMZEG	TETYNP	

[§] Zitat in Übersetzung^[3]

[§] An dieser Verbindungsklasse wurden bereits Studien durchgeführt.^[13]

3.4 Einteilung der Klassen

Diese Strukturen wurden einzeln auf die Bildung von intermolekularen Wechselwirkungen untersucht. Es stellte sich heraus, dass eine Einteilung in Klassen entsprechend der neben der Ethinylgruppe in den Substraten vorhandenen weiteren funktionellen Gruppen am sinnvollsten ist.

Der nächste Abschnitt stellt exemplarisch Packungen dar, die für die jeweiligen Klassen typisch sind. Die als Akzeptor starke Carbonylfunktion bildet den Anfang. Danach folgen Alkohole, Ether, die Verbindungen mit Stickstofffunktionalitäten, die mit Phenylsubstituenten und schließlich die nur ethinylsubstituierten Verbindungen.

3.5 Ausgewählte Beispiele für jede Klasse

3.5.1 Carbonylfunktionalisierte Verbindungen

Die Referenzmenge enthält 30 Strukturen mit Carbonylgruppen. Von diesen bilden 20 intermolekulare Wechselwirkungen mit der Ethinylgruppe aus. In sieben der übrigen Fälle sind starke Protonendonoren wie N–H und O–H anwesend und blockieren die Carbonylgruppe, worauf die Ethinylgruppe auf schwächere Akzeptoren ausweichen muss. Lediglich in den verbleibenden drei Fällen orientiert sich die Ethinylgruppe nicht zur Carbonylgruppe sondern zu π -Akzeptorsystemen und wird am Sauerstoffatom von anderen C–H Donoren ersetzt.

Die Wasserstoffbrücke zwischen Ethinyl- und Carbonylgruppe ist auf die Elektronen in den nichtbindenden Orbitalen des Sauerstoffatoms gerichtet. Die Abstände bewegen sich im Mittel um $d = 2,3(1) \text{ \AA}$.

Üblicherweise bilden sich Ketten über eine Wechselwirkung zwischen Ethinyl- und Carbonylgruppe. Dies gilt nicht nur für kleine, konformativ starre Moleküle, sondern auch für größere Moleküle, in denen die Ethinylfunktion relativ zum Akzeptor konformativ frei ist. Als Beispiele seien hier *o*-Chlorbenzoylacetylen **1**, Ethinylbenzoat **2** und Dipropargylphthalat **3** aufgeführt.^[14-16]

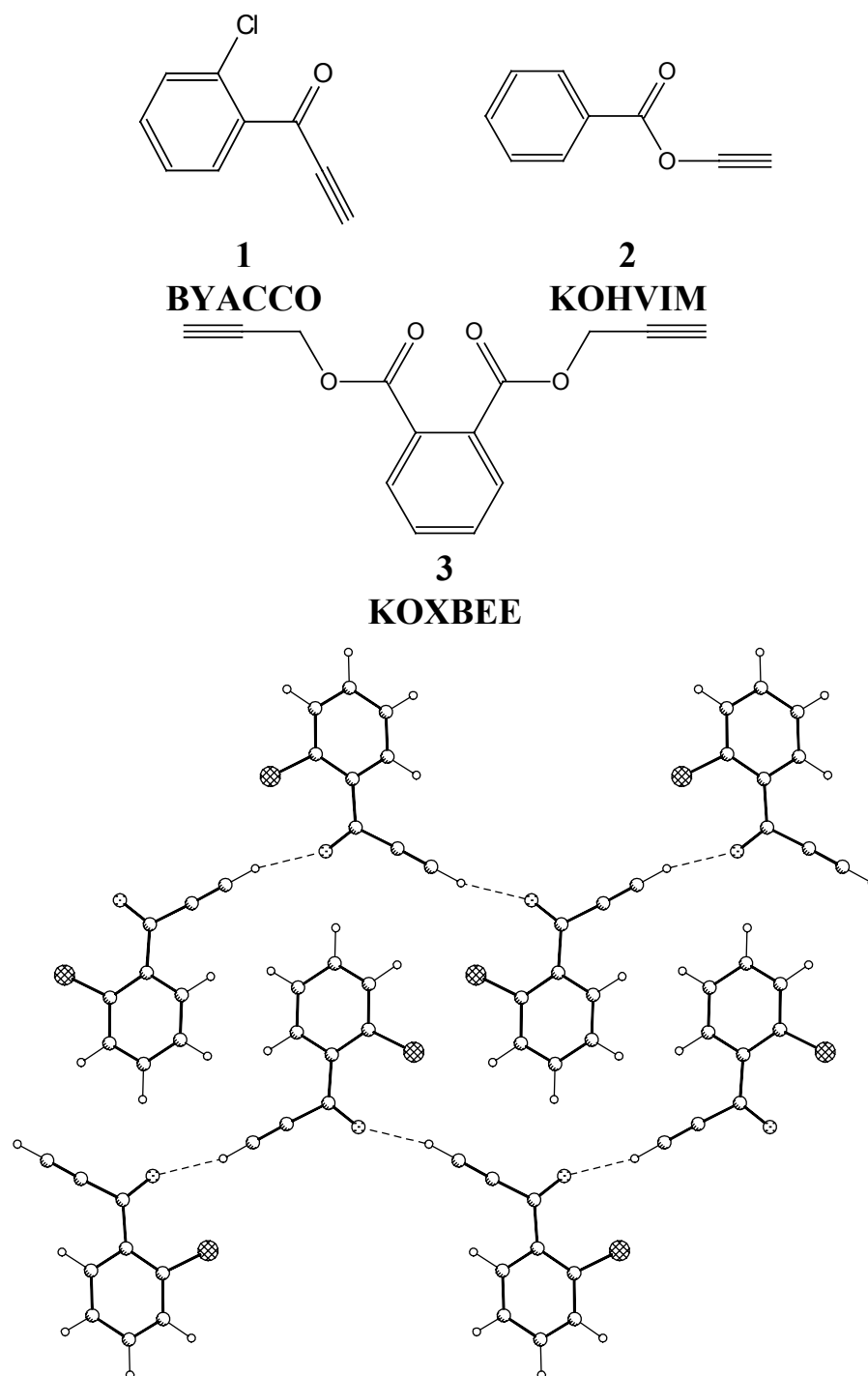


Abbildung 3-1: Kristall von *o*-Chlorbenzoylacetylen **1** (BYACCO).

In der bezüglich der betrachteten Gruppen konformativ starren Verbindung **1** bilden die beiden benachbarten funktionellen Gruppen einen Winkel von 117° , was zu einer intermolekularen Verkettung führt, in der die Benzolringe syndiataktisch in einer Ebene mit der Kette selbst stehen. (siehe Abbildung 3-1)

In dem Ethinylester **2** liegt eine fixierte Konformation vor, die sich mit der Carboxylfunktion vergleichen lässt. Dimere wären denkbar, allerdings bildet die Verbindung das Katamer, wie man sie auch bei einigen Carbonsäuren

ren findet. Die akzeptorstärkere Carbonylgruppe wird der Oxogruppe deutlich vorgezogen. (siehe Abbildung 3-2)

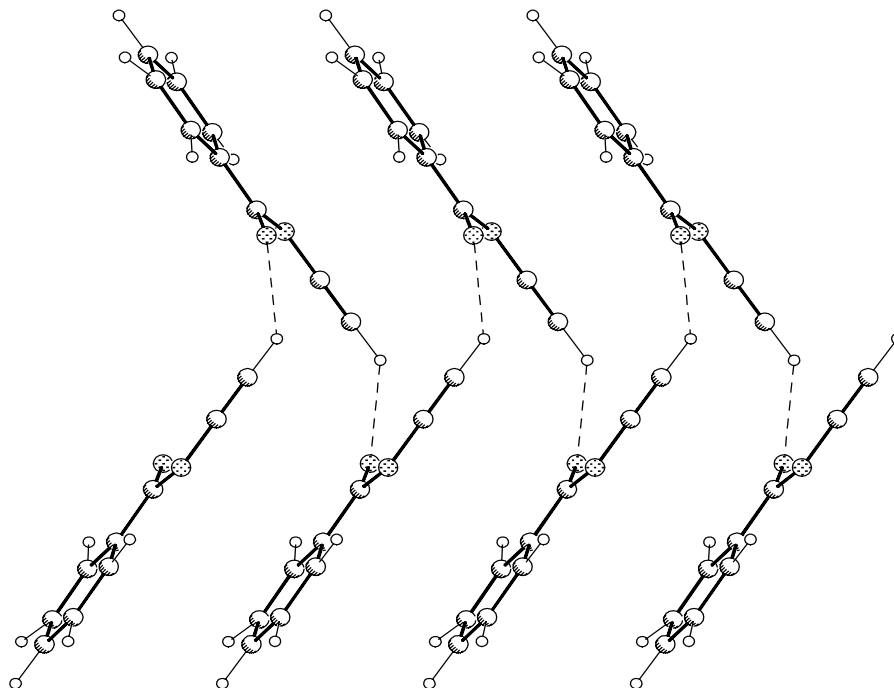


Abbildung 3-2: Kristall von Ethinylbenzoat **2** (KOHVIM).

I Ähnliches gilt für den Propinylester **3**, der jedoch eine konformative Anpassung über zwei Einfachbindungen erlaubt. Bedingt durch die C_2 -Symmetrie des Moleküls bildet sich ein Band, in dem die Ethinylgruppen intermolekulare Wasserstoffbrücken zu den Carbonylgruppen ausbilden. (siehe Abbildung 3-3)

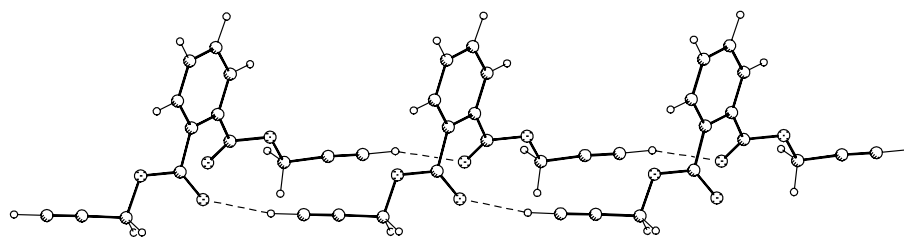


Abbildung 3-3: Kristall von Dipropargylphthalat **3** (KAXBEE).

3.5.2 Alkohole

Für Alkohole ergibt sich die Besonderheit, dass hier mit der Hydroxylgruppe ein starker Wasserstoffbrückendonator im System enthalten ist, der zunächst die Packung bestimmt. Dementsprechend werden meist intermolekulare Wechselwirkungen der Hydroxygruppen realisiert. So bilden von 28 Verbindungen der Referenzgruppe, die neben anderen Funktionalitäten eine Hydroxygruppe enthalten, 21 eine $O-H\cdots O$ und vier eine $O-H\cdots N$ Wechselwirkung aus.

Dennoch zeigt sich, dass auch die Ethinylgruppen an Wechselwirkungen beteiligt sind: in immerhin 15 Fällen werden Wasserstoffbrücken zu Sauerstoffatomen gebildet. Die Abstände von Hydroxyl-Sauerstoffatom und Wasserstoffatom der Ethinylgruppe sind im Mittel mit $d = 2,3(1)$ Å nicht länger als bei der Wechselwirkung mit Carbonylgruppen. Die Winkel sind im Mittel mit $\theta = 161(10)^\circ$ eher linear. In zehn Fällen bildet die Ethinylgruppe Wasserstoffbrücken zu anderen, schwächeren Akzeptoren aus(s.u.).

Die Klasse der ethinylsubstituierten Alkohole ist auch im Hinblick auf die in Kapitel fünf besprochenen Systeme interessant, da in ihren Packungen schwache C–H \cdots O Wasserstoffbrückenbindungen im Wettbewerb mit starken O–H \cdots O Wasserstoffbrückenbindungen auftreten. Konkurrieren die Ethinyl- und die Hydroxylgruppe um gute Sauerstoffakzeptorstellen, so setzt sich die Hydroxylgruppe durch: Bei acht entsprechenden Fällen[§] ergeben sich immer O–H \cdots O Wechselwirkungen, aber nur bei zweien sind C–H \cdots O Kontakte ausgeprägt[¶], und zwar genau dann, wenn mehrere starke Sauerstoffakzeptoratome pro Molekül vorliegen.

Als Beispiel für diesen Effekt dient die Packung des 4-Ethinyl-4-hydroxy-tetramethylpiperidin-1-oxyls **4**.^[17] Die Hydroxylgruppe bildet eine starke O–H \cdots O Wasserstoffbrücke zum Oxyl-Sauerstoffatom. Die Ethinylgruppe richtet sich auf eine freie Bindungsstelle der Hydroxygruppe aus und geht keine Bindung zum Oxyl-Sauerstoffatom ein. (siehe Abbildung 3-4)

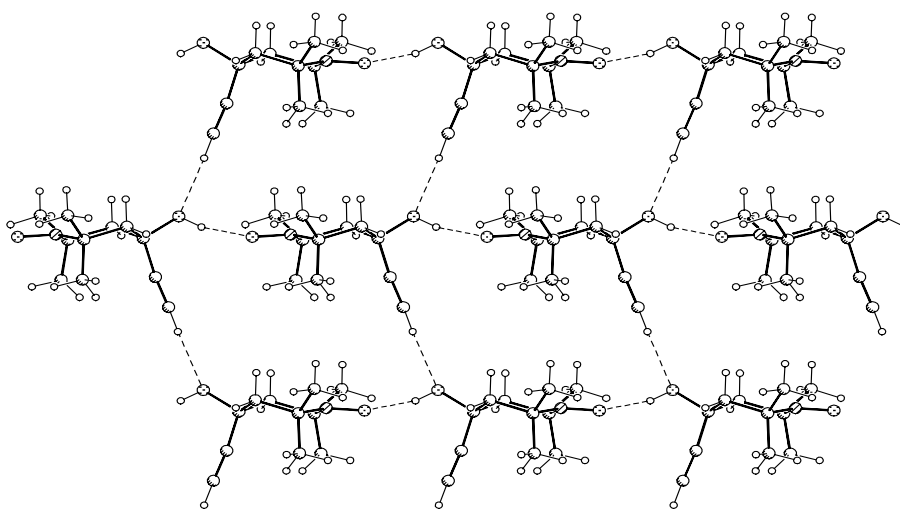
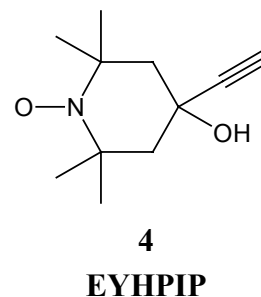


Abbildung 3-4: Kristall von 4-Ethinyl-4-hydroxy-tetramethylpiperidin-1-oxyl **4** (EYHIP).

[§] EYHIP NEWXOC HIFSUC BUYNAC ZEHGEY DISNUO

[¶] DOJHEP ETYXUR

3.5.3 Ether

Im Vergleich zu den Alkoholen ist bei den ethinylsubstituierten Ethern keine Donorfunktion vorhanden. Die intermolekularen Abstände und Winkel entsprechen mit $d = 2,3(1) \text{ \AA}$ und $\theta = 161(1)^\circ$ denen der Alkohole. Ebenso wird in 11 von 14 Fällen eine Carbonylfunktion gegenüber der Etherfunktion als Bindungsstelle für die Ethinylgruppe vorgezogen. Wieder ist die Ethinylgruppe nur in einem von 23 Fällen nicht aktiv und bildet meist kettenartige Strukturen, von denen beispielhaft 2'-Propinyl-((7'R)-5',7'-dihydro-spiro-(1,3-dithian-2,3'-benzo(b)-furan)-7'-yl) ether **5** dargestellt sei.^[18] (siehe Abbildung 3-5)

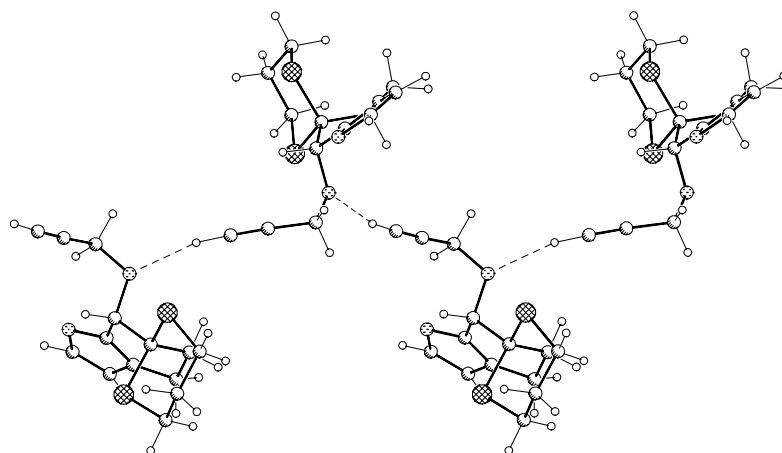
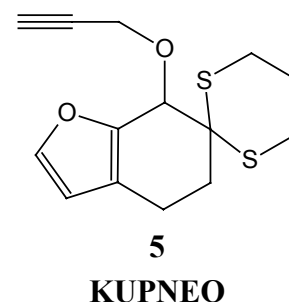
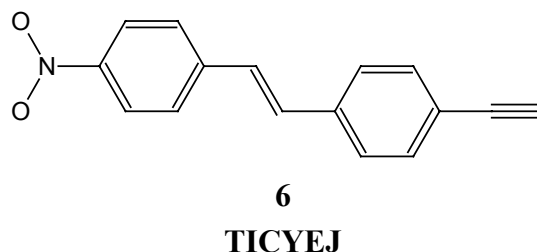


Abbildung 3-5: Kristallpackung von **5** (KUPNEO).

3.5.4 Verbindungen mit Stickstoffatomen

Intermolekulare Wasserstoffbrücken zum freien Elektronenpaar eines Stickstoffatoms sind möglich, jedoch werden Sauerstoffakzeptoratome (12 von 19 Verbindungen) gegenüber Stickstoffakzeptoratomen (4 von 19 Verbindungen) bevorzugt.

Weiterhin erwähnenswert sind sechs Nitroverbindungen, von denen vier Wechselwirkungen mit Ethinylgruppen eingehen[§], wie sie von Brom oder Iod mit der Nitrogruppe bekannt sind.^[12] Beispielhaft dargestellt sei das (*E*)-4-Ethinyl-



[§] CHAMCY TICYEJ KIRHIC KIRHOI

4'-nitrostilben **6**.^[19] (siehe Abbildung 3-6) Allerdings zeigt das entsprechende Z-Isomer dieses Strukturmotiv nicht, so dass die Robustheit des möglichen Synthons in Frage gestellt werden muss.^[12]

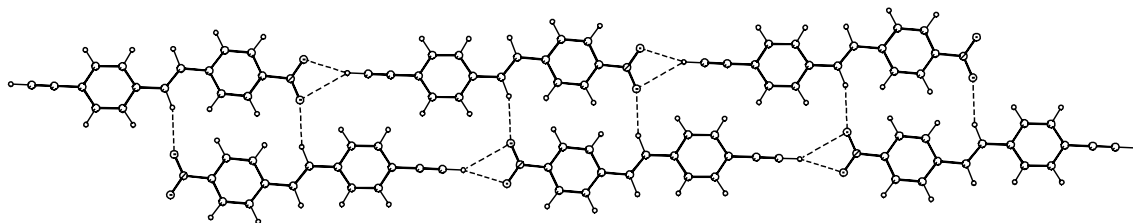


Abbildung 3-6: Kristall von (E)-4-Ethynyl-4'-nitrostilben **6** (TICYEJ).

3.5.5 Ethinylverbindungen

Wie im zweiten Kapitel besprochen können Ethinylgruppen als Donor und Akzeptor wirken. Werden diese beiden Funktionalitäten benutzt, bilden sich im allgemeinen Ketten mit T-artiger Geometrie der Wasserstoffbrücken. Die Entfernung vom Ethinylwasserstoffatom zum nächsten Kohlenstoffatom der Dreifachbindung beträgt typischerweise $d = 2,7(1) \text{ \AA}$. Ein Beispiel für dieses Packungsmuster ist *p*-Diethinylbenzol **7**.^[20] (siehe Abbildung 3-7)

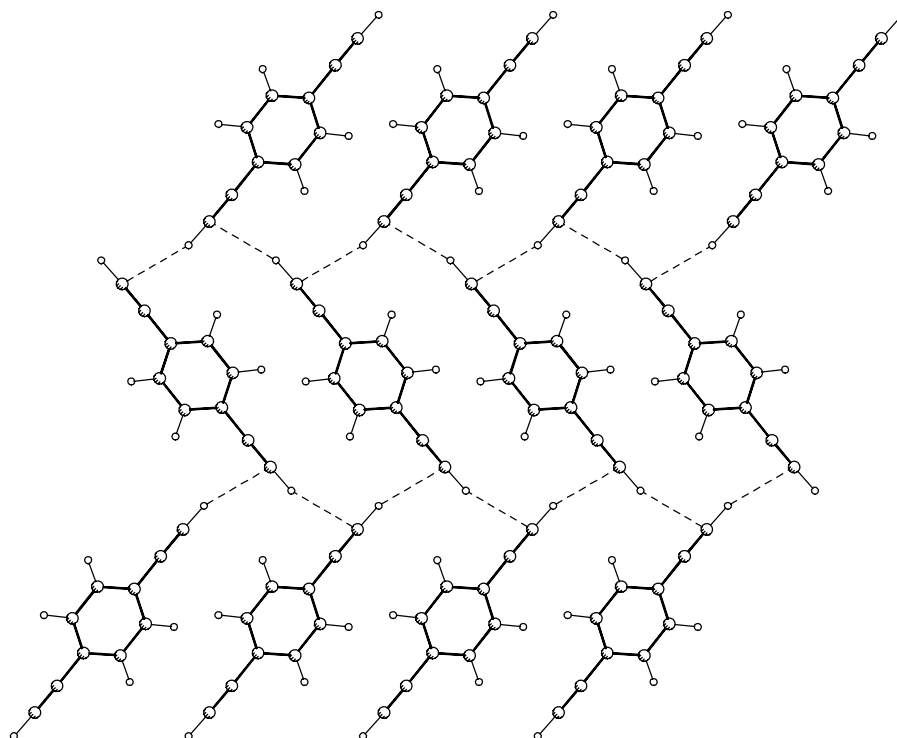
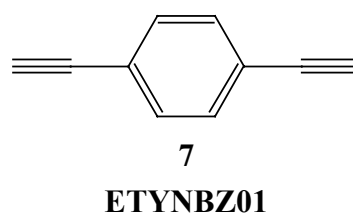


Abbildung 3-7: Kristall von *p*-Diethinylbenzol **7** (ETYNBZ01).

Wenn mehr als eine Ethinylgruppe im Molekül vorhanden ist, eröffnet sich jedoch ein weites Spektrum von intermolekularen Netzwerken. Im man-

chen Fällen fungiert jede Gruppe entweder als Akzeptor oder als Donor, wobei die eine Gruppe parallel zur gebildeten Kette liegt und die andere Gruppe orthogonal dazu steht.

Stehen die Gruppen in konformativ starren Verhältnissen zueinander, so ist es möglich, dass sich Netzwerke bilden, die die Molekülsymmetrie wiedergeben.

Tetraproparylmethan **8** ist hierfür ein exzellentes Beispiel, in dem jede der vier Ethinylgruppen des Moleküls als Donor und Akzeptor funktioniert: Um das tetraedrische Zentrum bildet jede Ethinylgruppe jeweils eine der bekannten Ketten mit T-artiger Geometrie an der Wasserstoffbrücke – entsprechend nach links, rechts, vorne und hinten –, wodurch ein komplexes dreidimensionales Netzwerk entsteht.^[21] (siehe Abbildung 3-8)

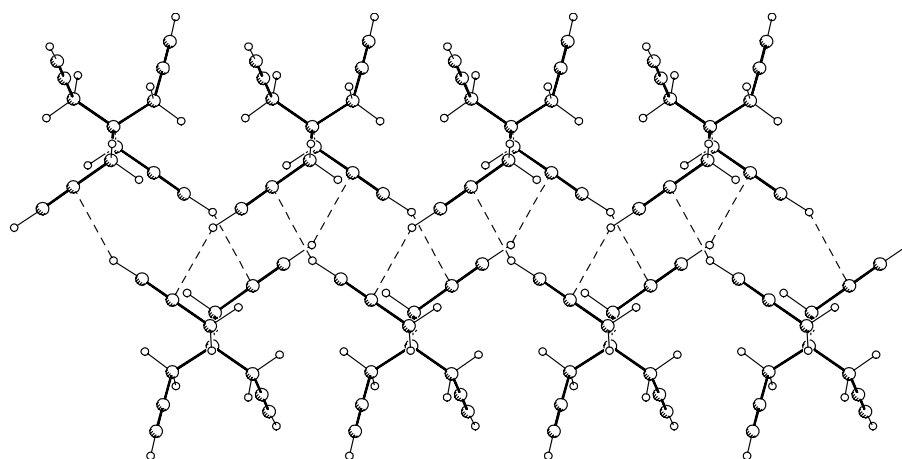
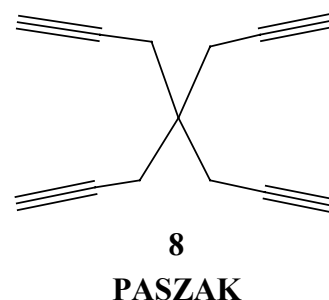
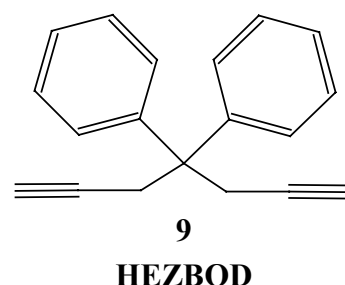


Abbildung 3-8: Kristall von Tetraproparylmethan **8** (PASZAK).

3.5.6 Aromatische Verbindungen

Die π -Elektronen aromatischer Systeme scheinen die letzte Wahl der Ethinylgruppe auf der Suche nach einem Partner für intermolekulare Wechselwirkungen zu sein. In nur 25 von 57 möglichen Fällen ist diese Wechselwirkung zu finden. Innerhalb dieser 25 Verbindungen befinden sich zehn, die keine anderen Wasserstoffbrückenakzeptoren tragen, und fünf, deren



Hydroxylgruppen Dimere oder tetramere Ringe formen[§], wodurch die weiteren Akzeptorstellen nach außen abgeschirmt sind.

Die noch zur Verfügung stehende Alternative einer Ethinyl...Ethinyl-Wechselwirkung kann vermutlich nicht realisiert werden, weil die Gruppen nicht im richtigen Winkel zueinander stehen oder nicht in räumliche Nähe gebracht werden können, was besonders für sterisch anspruchsvolle Moleküle gilt.

Es bilden sich häufig kettenförmige Anordnungen. Dimere sind nur zu finden, wenn diese bereits durch andere intermolekulare Wechselwirkungen vorgebildet wurden. Die Entfernung des Ethinylwasserstoffatoms zur Ebene des aromatischen Systems liegt im Mittel bei 2,6(1) Å.

Ein ausgeprägtes Beispiel für ein Band durch Ethinyl...Phenyl-Wechselwirkungen ist Diphenyldipropargylmethan **9**.^[22] (siehe Abbildung 3-9)

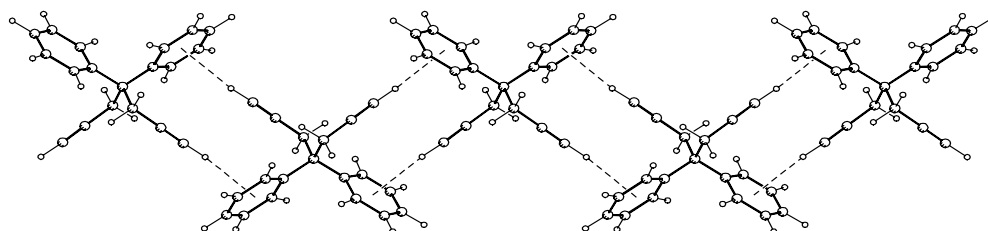


Abbildung 3-9: Kristall von Diphenyldipropargylmethan **9** (HEZBOD).

3.5.7 Nicht aktive Ethinylgruppen

Von den 94 Verbindungen der Referenzmenge zeigen lediglich sechs keine Aktivität der Ethinylgruppe.[¶] Dies mag zum Teil durch die Größe der Moleküle erklärt werden.

Bedeutsam ist der Umkehrschluss: Die Ethinylgruppe baut mit 94 % Wahrscheinlichkeit eine intermolekulare Wasserstoffbrücke auf. Eine derartige Schlussfolgerung ist aus rein statistischen Analysen nur schwer zu erhalten, da mit üblichen Abfragen der kristallographischen Datenbank nur nach jeweils einer existierenden Wechselwirkungen gesucht werden kann.

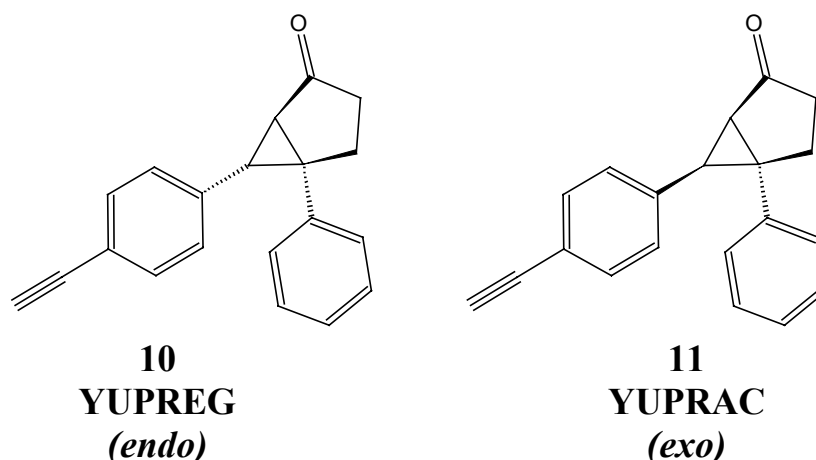
3.6 Unwägbarkeit innerhalb der Klassen

Die aus der Klasseneinteilung erhaltenen Informationen und Regeln sind jedoch nicht im Sinne eines Naturgesetzes gültig, sondern beinhalten, trotz der Einzelanalyse, ein starkes statistisches Element. Zudem können, auch wenn die grundsätzlichen Regeln befolgt werden, kleine Veränderungen

[§] VUYXES ZEHFUN ZEHGAU ZOEYPA FARYEQ

[¶] ECEYPA10 HAXYOU ACETYL NIDZOP NOPKAE KAXKID

die Packung entscheidend bestimmen, wie das Beispiel der Stereoisomere *endo-p*-Ethinylphenyl-5-bicyclo[3.1.0]hexan-2-on **10** und *exo-p*-Ethinylphenyl-5-bicyclo[3.1.0]hexan-2-on **11** zeigt.^[23]



Die Verbindungen enthalten eine Ethinyl- und eine Carbonylgruppe und formen eine Wasserstoffbrücke zwischen diesen. Jedoch sind im *endo*-Isoomer die Moleküle zu Ketten aufgereiht, während das *exo*-Isoomer Dimere bildet. Die Packungsunterschiede sind im unterschiedlichen intramolekularen Winkel zwischen Ethinylgruppe und Carbonylgruppe (107° bzw. 92°) begründet. (siehe Abbildung 3-10)

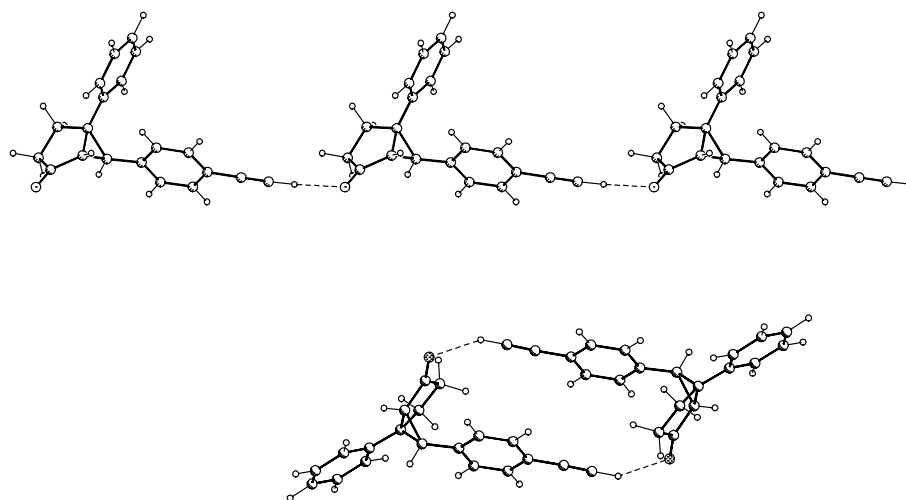


Abbildung 3-10: Kristalle von **10** (YUPREG, oben) und **11** (YUPRAC, unten); Gegenüberstellung der wichtigsten Packungsmuster.

3.7 Schlussfolgerungen für die Ethinylgruppe

Auch wenn allein aus dem Vorhandensein bestimmter funktioneller Gruppen neben der Ethinylgruppe keine speziellen Vorhersagen über die Packung gemacht werden können, so gewährt die durchgeführte Einzelanalyse der Packungen einer Referenzgruppe von 94 Ethinylverbindungen

doch neue und wichtige Einsichten in Aspekte der Kristallkonstruktion mit Ethinylgruppen.

Die Ethinylfunktion ist zum Aufbau von definierten Strukturen geeignet. Sie zeigt in einer Vielzahl von Packungen die in Kapitel zwei dargestellten Akzeptor- und Donoreigenschaften. Besonders wichtig ist, dass nur in einer geringen Anzahl von Fällen die Ethinylgruppe ohne Wasserstoffbrückenbindung verbleibt.

Sie bildet mit Synthonen vergleichbare Motive, die erwartungsgemäß meist linear sind. Unter Synthonen werden jedoch nur supramolekulare Anordnungen von funktionellen Gruppen verstanden, die auch *robust* im Sinn vielseitiger Verwendbarkeit in der Kristallkonstruktion sind.^[12] Mit einer zweiten Ethinylgruppe als Akzeptor bildet sie C-H $\cdots\pi$ Wasserstoffbrücken mit T-artiger Geometrie.

Wenn neben der Ethinylgruppe noch andere Wasserstoffbrückendonoren vorhanden sind, kann entgegen der Analyse von Steiner und Desiraju im Prinzip zwischen dem primären und dem sekundären Netzwerk unterschieden werden.^[3] Mit starken Donoren wie der Hydroxylgruppe kann die Ethinylgruppe nicht konkurrieren. Es bildet sich in der Regel zunächst das Netzwerk des stärkeren Donors mit dem stärksten Akzeptor aus. Die Ethinylgruppe bindet dann an den, in diesem Sinn noch zu Verfügung stehenden, stärksten Akzeptor.^[24] Gruppiert nach ihrer Stärke sind dies:

Carbonyl-O \approx Nitro-O > Hydroxyl-O > Oxo-O > Aza-N \approx Amin-N > Ethinyl- π > Phenyl- π

Die aufgezeigten Eigenschaften von Ethinylgruppen in Molekülpackungen haben Folgen für die Kristallkonstruktion: Die zu kristallisierenden Verbindungen müssen so gewählt werden, dass neben der Ethinylgruppe keine weiteren Donoren vorhanden sind und die gewünschte Bindungsstelle durch den stärksten Akzeptor besetzt wird. Derartige Systeme werden im folgenden, vierten Kapitel vorgestellt und im fünften Kapitel weiter analysiert. Zudem zeigt die Analyse, dass die Packung von Kokristallen mit unterschiedlich starken Wasserstoffbrückendonoren von dem Wechselspiel starker und schwacher Wasserstoffbrückenbindungen bestimmt wird. Systeme mit diesen Eigenschaften werden im fünften und sechsten Kapitel weiter untersucht.



Kapitel 4

Kokristalle mit Ethinylfunktionen

4.1 Netzwerke

Setzt man bei der Kristallisation Substrate ein, die mehrere funktionelle Gruppen oder funktionelle Gruppen mit der Möglichkeit zur Bildung mehrerer intermolekularer Wechselwirkungen haben, können sich Netzwerke bilden. Derartige Netzwerke sind das Ziel der Kokristallisation mit Ethinylfunktionen. Die Moleküle stellen jeweils Knoten der Netzwerke dar.

Netzwerke werden anhand ihrer Dimensionalität unterschieden. Bei dreidimensionalen Netzwerken erstrecken sich diese Wechselwirkungen über den gesamten Kristall. Da Kristalle per Definition eine regelmäßige dreidimensionale Anordnung von Molekülen bilden, die durch intermolekulare Kräfte zusammengehalten werden, ist mit der Kategorisierung des Netzwerks die Frage nach der Art der Wechselwirkungen verknüpft. Jedoch kann man die Wechselwirkungen nach ihren jeweiligen Stärken unterscheiden oder danach, ob sie gerichtet sind oder nicht. Üblicherweise werden besonders Netzwerke aus Wasserstoffbrückenbindung oder ähnlichen, starken, gerichteten Wechselwirkungen hervorgehoben. Bei dreidimensionalen Netzwerken können sich „Hohlräume“ bilden, die gefüllt werden müssen. Zum einen bietet es sich an, Fremdmoleküle einzulagern, was zu Solvaten, Interkalaten oder Clathraten führt. Zum anderen können mehrere dreidimensionale Netzwerke einander durchdringen.

Bei den zweidimensionalen Netzwerken ist die dritte Dimension der Netzbildung gehindert, in dem Sinn, dass ein Mangel von Donoren oder Akzeptoren der betrachteten Wechselwirkung herrscht, oder dass die molekularen Knoten, die das Netz aufbauen, so gestaltet sind, dass sie eine Halbseite des Moleküls gegenüber gerichteten intermolekularen Wechselwirkungen abschirmen. Zweidimensionale Netzwerke müssen nicht eben sein, sondern können gewellt vorliegen. In den meisten Fällen kann eine Schicht identifiziert werden, die annähernd eben ist und das zweidimensionale Netzwerk trägt.

Häufig werden auch eindimensionale Anordnungen gefunden, die ebenfalls noch als Netzwerke bezeichnet werden, auch wenn dann der Begriff „Kette“ verbreiteter ist. Diese folgen meist Symmetrieeoperationen wie der Translation oder mehrzähligen Schraubenachsen und bilden lineare, zickzack oder helikale Muster.

In Analogie kann man auch ein nulldimensionales Netzwerk identifizieren, bei dem etwa nur ein Donor und ein Akzeptor über eine Wasserstoffbrücke miteinander verbunden sind, sie aber keine weiteren Wasserstoffbrücken ausbilden. Da die Bezeichnung „nulldimensionales Netzwerk“ Züge eines Oxymorons hat, wird alternativ auch „supramolekulares Addukt“ verwendet.[§]

Notwendigerweise ist diese Einteilung sehr grob, da sich die Frage der Dimensionalität für jede Richtung eines Netzwerkes nicht notwendigerweise qualitativ sondern manchmal nur quantitativ beantworten lässt. So bilden Bänder mit zwei (anti-)parallel laufenden, aber miteinander verbundenen Ketten eine Mischform aus einem eindimensionalen und einem zweidimensionalen Netzwerk. Ebenso sind bei zweidimensionalen Netzen statt der einfachen Schichten auch „Doppelschichten“ möglich.

Zudem können durch Krümmung der Richtung der intermolekularen Wechselwirkung noch viele andere höhere supramolekulare Komplexe und Netzwerke entstehen, die bereits alle verwirklicht wurden: Kugel, Ring, Kanal (eigentlich Tunnel) und Kreis.

Bei der Untersuchung und Darstellung von Netzwerken eröffnen Kokristalle neue Möglichkeiten, da hier die Knoten der Netzwerke auch aus verschiedenen Substraten bestehen können. Damit ist die Verteilung von Donor- und Akzeptorenzahl genauer steuerbar, zusätzliche geometrische Anordnungen sind möglich und die einzelnen Knoten erfordern geringeren synthetischen Aufwand.

4.2 Multivariante Wechselwirkungen

4.2.1 Bedeutung der Kokristallisation

Beim Aufbau intermolekularer Wechselwirkungen in realen Systemen, etwa in der Biochemie oder in technischen Produkten, liegt normalerweise eine Konkurrenzsituation vor. Die beteiligten Substrate können in ver-

[§] Die Bezeichnung von Molekülverbänden in Kristallen ist in der Literatur nicht einheitlich, da ihr noch keine Differenzierung bezüglich der Bedeutung der beteiligten Wechselwirkungen zugrundegelegt werden kann. Dies spiegelt sich in der häufig verwendeten Bezeichnung „(supramolekularer) Komplex“ wieder.^[25]

schiedenen Varianten zur Interaktion gelangen. Die Anzahl der Möglichkeiten der Interaktion steigt mit der Anzahl der am System beteiligten, verschiedenen Substanzen. Da die Analyse derartiger heterogener Systeme schwierig ist, können Modelluntersuchungen an Einkristallen die Bedingungen im Festkörper klären helfen. Um aber genauer vorhersagen zu können, welche Arten von intermolekularen Wechselwirkungen sich letztlich formen werden und wie ihre Geometrie zueinander sein könnte, ist es notwendig, nicht nur das Verhalten der Einzelsubstanzen in Kristallisationsexperimenten mit einer Komponente und maximal einem Lösungsmittel zu kennen, sondern auch das Verhalten von Mehrkomponentensystemen. Zur Untersuchung dieser Fragestellungen bieten sich Kokristalle an. Hierbei ist nicht nur die Analyse der Produkte der Kokristallisation interessant, sondern auch der Ablauf von der Lösung der Komponenten ineinander über die kinetischen Faktoren bei der Keimbildung bis hin zur thermodynamischen Stabilität der Produkte.

4.2.2 Fluide Phase

Bereits in Lösung liegen Bedingungen vor, bei denen verschiedene intermolekulare Wechselwirkungen miteinander konkurrieren. Sie halten die einzelnen Moleküle auch in fluider, kondensierter Phase zusammen, lediglich das strikte Ordnungsprinzip des kristallinen Festkörpers ist noch nicht verwirklicht.

Dennoch darf man vermuten, dass im zeitlichen Mittel die im Festkörper beobachteten Strukturen auch in der Flüssigkeit vorliegen. So finden sich Bruchstücke von Netzwerken bis hinunter zu supramolekularen Addukten. Gleichzeitig sind aber auch Einschlüsse von Einzelmolekülen zu erwarten, wie sie der physikalischen Absorption eines Gases in einer Flüssigkeit entsprechen.

4.2.3 Thermodynamik und Kinetik

Durch die kinetische Energie der Teilchen in einer Flüssigkeit werden die intermolekularen Bindungen immer wieder aufgebrochen und neu gebildet, eine Ordnung kann sich nicht ausbilden. Senkt man die Temperatur und damit die Energie weiter, werden die Bereiche der Ordnung beziehungsweise ihre zeitliche Dauer ansteigen. Der Erstarrungspunkt bezeichnet nach thermodynamischer Sichtweise die energetische Äquivalenz von fluider Schmelze und kristallinem Festkörper. Daneben existieren auch andere Phänomene, wie das glasartige Erstarren, flüssigkristalline Phasen oder Rotatorphasen. Auch der Druck hat einen Einfluss auf die Kristallisation,

insbesondere auf die Stabilität kristalliner Phasen mit unterschiedlicher Dichte.

Ein Kokristall aus der Schmelze wird sich dann bilden können, wenn sein chemisches Potential bei der Kristallisation kleiner ist als das der festen Einzelkomponenten. Neben der leicht erniedrigten Entropie werden Kokristalle also durch besondere intermolekulare Wechselwirkungen begünstigt, die sich zwischen den Einzelkomponenten allein nicht ausbilden können.

Bei der Kristallisation aus Lösung liegen ähnliche Bedingungen vor. Durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels wird die Sättigung der Lösung erreicht, worauf die Kristallisation einsetzt, während weiterhin Lösungsmittel verdampft. Wird wiederum die Übersättigung des Kokristalls früher erreicht als die der Einzelkomponenten, dann wird dieser bevorzugt kristallisieren. Die Löslichkeit wird durch die unterschiedlichen chemischen Potentiale von Lösung, Einzelkomponenten und Kokristall bestimmt. Zudem erfolgt eine Löslichkeitsänderung durch Temperaturvariation.

In den chemischen Potentialen finden sich die energetischen Unterschiede der intermolekularen Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittelmolekülen, erster Komponente und zweiter Komponente des Kokristalls wieder. Sind die Wechselwirkungen zwischen den Komponenten des Kokristalls besonders groß, wird er schwerer löslich und kristallisiert zuerst.

Letztlich besteht kein prinzipieller Unterschied zwischen den Komponenten und dem Lösungsmittel, so dass dieses mit in die Kristallisation eingreifen kann, z.B. als eingeschlossene Verbindung in Solvaten und Clathraten oder als Inhibitor für bestimmte Kristallformen.

Die Inhibition von Kristallformen ist jedoch eine Frage der Kinetik, deren Regime bei der Kristallisation noch vor der Thermodynamik betrachtet werden muss. Diese wird in zwei Prozesse unterteilt: Keimbildung und Keimwachstum.

Zur Bildung eines Keimes muss die kritische Keimgröße überschritten werden. Diese ergibt sich aus den entgegengesetzten Beiträgen der Oberflächenenergie des Keimes, die aufgebracht werden muss, und der Gitterenergie, die proportional mit dem Volumen gewonnen wird. Dies führt zu einer kritischen Keimgröße, unterhalb derer die Aggregate eine höhere Energie als die ungeordnete Materie haben und sich wieder auflösen und oberhalb derer das Kristallwachstum energetisch vorteilhaft ist. Dementsprechend ist die spontane Keimbildung ein stochastischer Prozess, der stark von der Übersättigung der Lösung beziehungsweise von der Unterkühlung der Schmelze abhängt. Ist der Zustand der Keimbildung er-

reicht, bilden sich in kurzer Zeit viele Keime, so dass ein polykristalliner oder feinkristalliner Feststoff folgt.

Neben spontaner Keimbildung kann das Keimwachstum auch an Impfkristallen oder Fremdkristallen erfolgen. Die Induktion von Keimbildungsprozessen ist auch durch andere Einflüsse möglich: Ultraschall, Temperatursprünge, starkes Laserlicht.

Das sich an die Bildung von Keimen anschließende Keimwachstum ist abhängig von der Übersättigung der Lösung. Gute Einkristalle werden bei langsamem Kristallwachstum bei kleiner Übersättigung erhalten. Mit der Frage des Kristallwachstums ist die Frage nach der ausgebildeten Kristallform oder der Polymorphie verknüpft. Ähnlich, wie das Wachstum der verschiedenen Kristallflächen unterschiedlich schnell erfolgt und zu sehr unterschiedlichem Habitus, wie Nadeln oder Plättchen, führen kann, so wird auch das Wachstum der verschiedenen, in den Kristallkeimen angelegten Kristallformen verschieden schnell erfolgen, je nach der sich an der wachsenden Oberfläche bildenden und wieder lösenden intermolekularen Wechselwirkungen. Insbesondere die Effektivität von Reparaturmechanismen, die es den Wachstumsstellen an den Kanten und Ecken der wachsenden Fläche erlauben, trotz Fehleinbau weitere Moleküle anzulagern, wird über die Verteilung der sich bildenden Polymorphe entscheiden.

Wiederum nicht zu vergessen ist der Einfluss des Lösungsmittels, das ja ebenfalls an die Wachstumsstellen und das anzuknüpfende Molekül gebunden ist und verdrängt werden muss, bevor eine Anlagerung stattfinden kann. In diesem Sinn können Lösungsmittel bei vorhandenen entsprechenden Donor- oder Akzeptorgruppen das Kristallwachstum deutlich verlangsamen. Gleiches gilt für Beimengungen von speziell konstruierten Inhibitoren.

Experimentell sollten daher bei Kristallisationsexperimenten die Bedingungen variiert werden, um Zugang zu allen Polymorphen einer Verbindung zu erhalten. Zu den Parametern zählen das Lösungsmittel, die Konzentrationen der zu kristallisierenden Substanzen, die Temperatur und der Temperaturgradient.

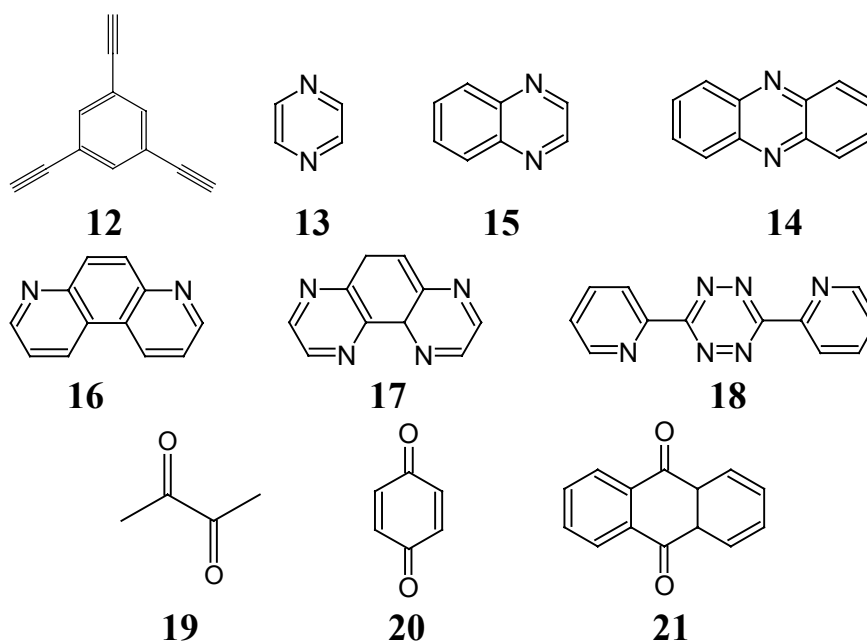
4.3 Auswahl der Wasserstoffbrückenakzeptoren

Ziel der vorgenommenen Kristallisationsversuche war es zunächst, zweidimensionale Netzwerke mit Ethinylgruppen als Wasserstoffbrückendonoren

darzustellen. Als Donor stand das trifunktionale 1,3,5-Triethinylbenzol **12** zur Verfügung.^[26][§]

Als Akzeptoren werden verschiedene bi- und trifunktionelle Stickstoff- und Carbonylverbindungen verwendet.[¶] Die folgenden bieten sich an, da durch sie nicht zugleich ein Wasserstoffbrückendonator ins System gelangt: Pyrazin **13**, Chinoxalin **14**, Phenazin **15**, 3,7-Phenanthrolin **16**, 1,4,5,8-Tetraazaphenanthren **17**, 3,6-(Dipyridin-2-yl)-1,2,4,5-tetrazin **18**, Diacetyl **19**, Benzochinon **20** und Anthrachinon **21**.

Vor den eigentlichen Kristallisationsexperimenten wurden die Löslichkeiten der verschiedenen Substanzen experimentell abgeschätzt. Durch die Löslichkeiten der kozukristallisierenden Substanzen wurde die Wahl der Lösungsmittel eingeschränkt. Beide Komponenten sollten sich in dem jeweiligen Lösungsmittel nur etwas lösen und nicht zersetzt werden.



Schließlich wurden Kristallisationen aus Pentan, Toluol, wasserfreiem Toluol, Chloroform und Aceton durchgeführt. Dazu wurden Lösungen der Einzelkomponenten in Kristallisationsgefäßen zusammengegeben und mit Nescofilm[®] abgedeckt. Die zusammengeführten Mengen wurden z.T. genau stöchiometrisch abgemessen, zum Teil in wechselnden Zusammensetzungen beigelegt. Zudem konnten nur kleine Ansätze bis 2 ml erstellt werden, da von der Ethinylkomponente **12** nur geringe Mengen vorlagen. Nach Stunden bis Tagen wurden die Kristallisationsprodukte unter dem Stereomikroskop zunächst begutachtet und dann ausgewählte Kristallite zur Mes-

[§] Die Synthese wurde von Professor M.M. Haley durchgeführt. Vor der Verwendung wurde die Substanz durch Sublimation gereinigt.

[¶] Alle Akzeptorverbindungen wurden aus kommerziellen Quellen bezogen.

sung der Zellkonstanten auf das Diffraktometer gebracht. Da einige der Ausgangssubstanzen zur Sublimation neigten, musste dabei der genaue Zeitpunkt der Untersuchung vorsichtig gewählt werden.

Typischerweise bilden sich feine, farblose Nadeln des Triethinylbenzols **12**.^[20] Besonders aus Chloroform bilden sich sehr feine Nadeln, die zu Büscheln vereint sind. Die Kristalle mit Diacetyl **19** als Partner sind erstaunlicherweise zu Viertelkreisen gebogen. In manchen Fällen konnten Kristalle des Akzeptorpartners gefunden werden. In fast allen Fällen ist die Kristallqualität schlecht.

Aus Pentan kristallisiert Triethinylbenzol **12** mit Phenazin **15** zu einem Kokristall **22**. Die Nadeln sind gelb, klar und von guter Größe und Qualität. Bei der Kristallisation aus Toluol liegen sie neben den klaren Nadeln des Triethinylbenzols **12** vor. Die anderen Kristallisationsexperimente geben keine reproduzierbaren Hinweise auf Kokristalle.

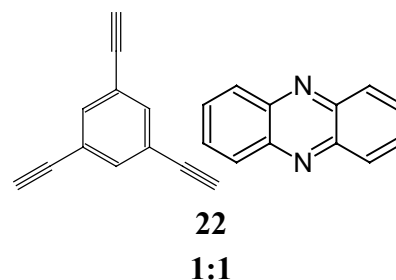
Da die verwendeten Substanzen zum Teil zur Sublimation neigen, wurden mit 4,7-Phenanthrolin **16**, Tetraazaphenanthren **17**, Dipyridinyltetrazin **18** und Chinoxalin **14** entsprechende Versuche zur Kosublimation unternommen. Hierzu wurde zunächst eine Kosublimationsapparatur verwendet, die es erlaubt die beteiligten Substanzen unterschiedlich zu temperieren und ihre Dämpfe auf einem Kühlfinger abzuscheiden. Leider konnten auch hiermit keine besseren Ergebnisse erzielt werden als bei einfacher Vermengung in einem evakuierten Stickstoffkolben. Die sich bildenden Kristalle von Triethinylbenzol waren von besserer Qualität als bei der Kristallisation aus Lösung, jedoch zum Teil verzwillingt.

Die Kosublimation von Chinoxalin **14** und Triethinylbenzol **12** ergab farblose, klare Nadeln mit einer Länge von bis zu zwei Zentimetern. Sie konnten als ein zweiter Kokristall **23** der Versuchsreihe identifiziert werden, der sich bei der Lösungskristallisation nicht gebildet hatte.

4.4 Triethinylbenzol und Phenazin

Phenazin **15** enthält zwei Wasserstoffbrücken-Akzeptorstellen, Triethinylbenzol **12** hat drei Donorstellen. Es wären also zweidimensionale Netzwerke denkbar, in denen die Molekülebenen in Schichten liegen.

Im Kristall **22**, Raumgruppe $P2_1/c$, ist die dritte Donorfunktionalität des Triethinylbenzols jedoch nicht in Wasserstoffbrücken mit Stickstoffatomen eingebunden, so dass in der Packung lediglich Ketten zu erkennen sind.



Der 1:1 Kokristall enthält zwei halbe Phenazinmoleküle in der asymmetrischen Einheit, deren Molekülschwerpunkt jeweils auf einem Inversionzentrum liegt. (siehe Abbildung 4-1)

Das eine Phenazinmolekül liegt mit einer Abweichung von nur $0,8^\circ$ in der Ebene der beiden Triethinylbenzolmoleküle, an die es mit Wasserstoffbrücken gebunden ist. Die Moleküllängsachse steht mit $88,7^\circ$ nahezu senkrecht zur intermolekularen Verbindungsachse. Dies führt zu Abständen von $D = 3,394 \text{ \AA}$ zwischen dem Kohlenstoffatom der Ethinylgruppe und dem Stickstoffatom. Das in der Fourierkarte gefundene Wasserstoffatom ist $1,155 \text{ \AA}$ vom Ethinylkohlenstoffatom und $2,292 \text{ \AA}$ vom Stickstoffatom entfernt.[§] Der Winkel der Bindung des Wasserstoffatoms zur Dreifachbindung beträgt $162,6^\circ$, der zur Wasserstoffbrückenbindung $14,4^\circ$. Aufgrund der zur Wasserstoffbrückenmitte verschobenen Protonenposition und des kurzen Schweratomabstands wird angenommen, dass hier eine starke $\text{C-H}\cdots\text{N}$ Wasserstoffbrückenbindung vorliegt.

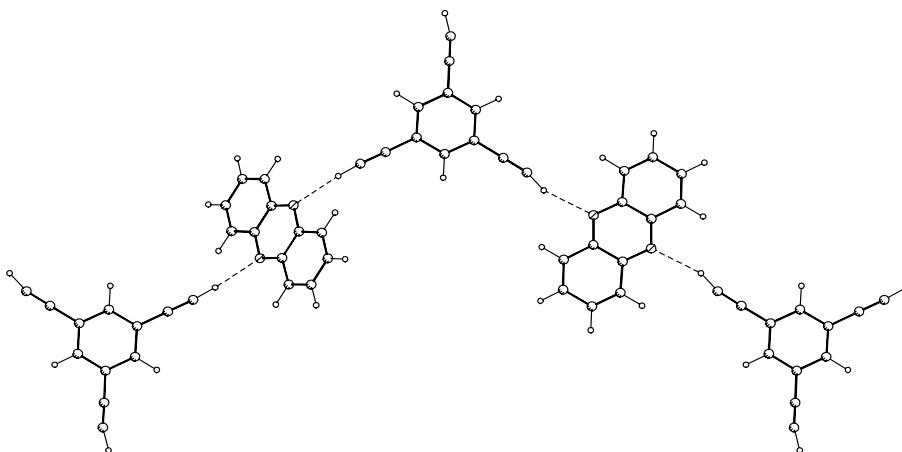


Abbildung 4-1: Kokristall aus Triethinylbenzol und Phenazin **22**, Ketten in $[30\bar{1}]$.

Die Ebene des anderen Phenazinmoleküls ist mit 48° deutlich gegenüber der Ebene der Triethinylbenzolmoleküle verdreht. (siehe Abbildung 4-2) Der Abstand vom Kohlenstoffatom der Ethinylgruppe zum Stickstoffatom beträgt $D = 3,357 \text{ \AA}$. Wieder ist das Wasserstoffatom leicht verschoben; die Abstände zu Kohlenstoffatom und Stickstoffatom betragen $d_m = 1,045 \text{ \AA}$

[§] Bei der Röntgenstrukturanalyse findet die Beugung der Röntgenstrahlung an den Elektronen statt. Das experimentelle Ergebnis ist daher die Elektronendichte, die bei den Atomkernkoordinaten der Schweratome hoch ist. Demgegenüber können die Koordinaten eines Wasserstoffatoms nicht präzise ermittelt werden, da dessen einziges Elektron in eine Bindung einbezogen ist. Mit der Röntgenstrukturanalyse kann also nicht die Position des Protons, sondern lediglich der Bindungsvektor bestimmt werden, die Bindungslänge ist systematisch zu kurz. In dieser Arbeit werden daher die Bindungsvektoren beibehalten und die Bindungslänge auf aus Neutronenbeugungsexperimenten bestimmte, normalisierte Distanzen verlängert. Dies sind $1,08 \text{ \AA}$ für Kohlenstoff und $0,983 \text{ \AA}$ für Sauerstoff. Im vorliegenden Fall ist der C–H Abstand zu lang gefunden worden und wurde nicht normalisiert.

und $d = 2,325 \text{ \AA}$. Der intramolekulare Winkel am Kohlenstoffatom ist mit $\theta = 173,7^\circ$ für eine Ethinylgruppe üblich.

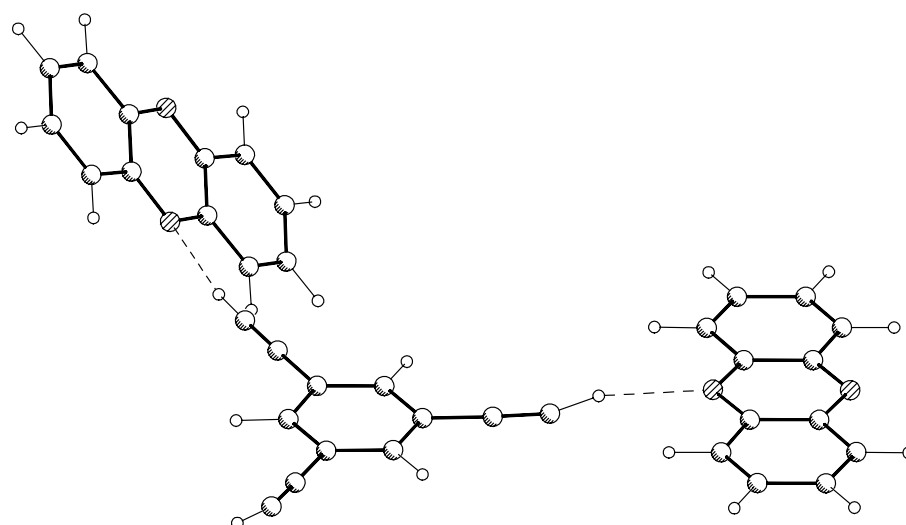


Abbildung 4-2: Kokristall aus Triethinylbenzol und Phenazin **22**, die drei Moleküle der asymmetrischen Einheit, ein Phenazinmolekül liegt in der Ebene des Triethinylbenzols und fast symmetrisch zur Ethinylgruppe, das andere ist dazu verkippt.

Die unterschiedliche Ausrichtung der Phenazinmoleküle in der Packung ergibt sich aus der Anordnung der Ketten. Nebeneinanderliegende Ketten sind über das Symmetrieelement der 2_1 -Achse miteinander verknüpft, die in Richtung der nicht in Wasserstoffbrücken zu Stickstoffatomen eingebundenen Ethinylgruppe liegt. Die Ketten werden auf einen Abstand von $8,5 \text{ \AA}$ gebracht, was der halben b -Achse entspricht.

Damit eröffnen sich weitere schwache Wechselwirkungen. Eines der Wasserstoffatome des ersten Phenazinmoleküls steht in der Nähe einer Ethinylfunktion der benachbarten Kette, der Abstand beträgt $d = 2,854 \text{ \AA}$ ($D = 3,721 \text{ \AA}$; $\theta = 137^\circ$). Weiterhin bildet das Wasserstoffatom der letzten Ethinylgruppe eine $\text{C-H}\cdots\pi$ -Wechselwirkung zu einer anderen Ethinylgruppe ($d = 2,909 \text{ \AA}$ $D = 2,939 \text{ \AA}$; $\theta = 153^\circ$).

Allerdings können zwei dieser Ketten nicht so nahe aneinandergelagert werden, ohne dass eines der Phenazinmoleküle ausweicht, sich also von Ethinylgruppen der benachbarten Ketten wegdreht. (siehe Abbildung 4-3)

Nicht vergessen werden sollte die Anordnung der Ketten in der dritten Dimension in der Form der bekannten π -Stapelwechselwirkung.

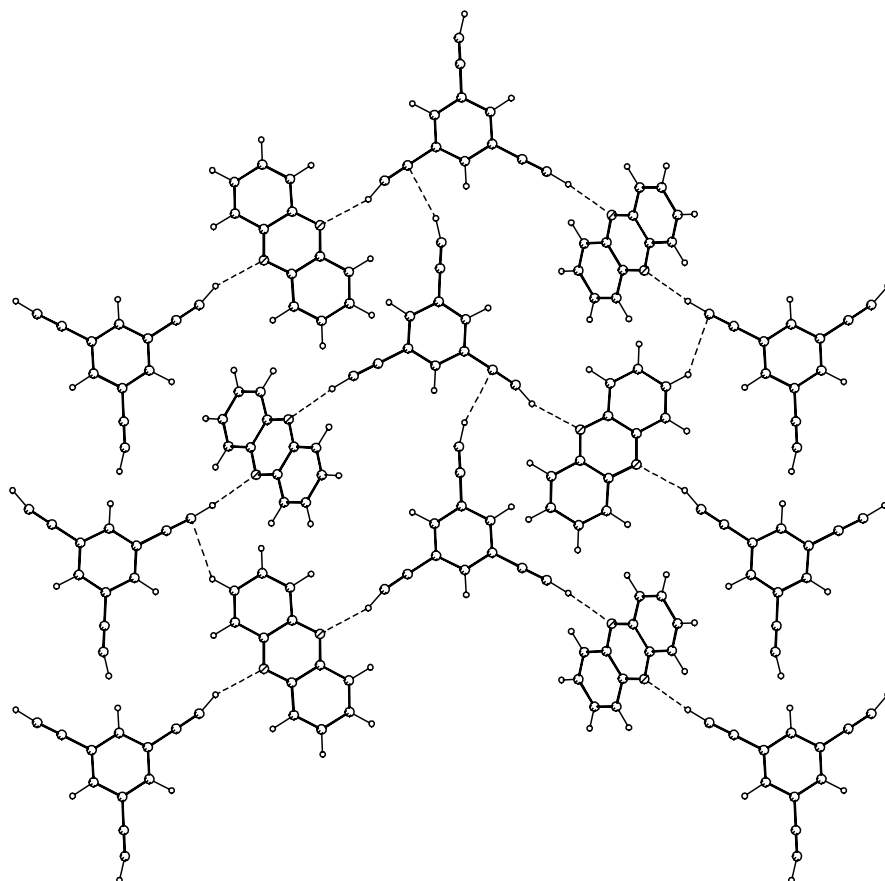


Abbildung 4-3: Kokristall aus Triethinylbenzol und Phenazin **22**, Verbindung der Ketten in der (103)-Ebene.

4.5 Triethinylbenzol und Chinoxalin

In der Anzahl der Akzeptor- und Donorbindungsstellen unterscheiden sich die Komponenten nicht von denen des vorhergehenden Kokristalls. Jedoch ist durch Wegfall eines Benzolrings am Wasserstoffbrückenakzeptor der Platzbedarf verringert und die Chinoxalinmoleküle können miteinander in Wechselwirkung gelangen.

In der Folge bildet sich ein 1:2 Kokristall **23** mit vier Chinoxalin- und zwei Triethinylbenzolmolekülen in der asymmetrischen Einheit, Raumgruppe $Pca2_1$. Jeweils durch eine C–H···N Wechselwirkung der Ethinylgruppe mit zwei benachbarten Chinoxalinmolekülen entstehen supramolekulare Addukte aus drei Molekülen. Die Längen der Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 4-1 aufgeführt. Alle Wasserstoffatome der Ethinylgruppe konnten aus der Fourierkarte lokalisiert werden.

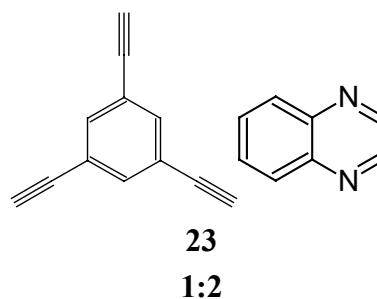


Tabelle 4-1: Wasserstoffbrücken im Kokristall von Triethinylbenzol mit Chinoxalin **23**.

Atom (I)	Atom (J)	D (I...J) /Å	X	D (X...J) /Å	X-I...J /°
H62	N11	2,167	C62	3,242	151
H64	N21	2,180	C64	3,213	159
H82	N31	2,240	C82	3,299	166
H84	N41	2,200	C84	3,254	165
H42	N12	2,511	C42	3,529	157
H11	N22	2,611	C11	3,580	157
H22	N32	2,610	C22	3,595	151
H31	N42	2,516	C31	3,520	154
H66	C84	2,806	C66	3,787	151
H86	C64	2,636	C86	3,612	150

Bedingt durch das 120°-Substitutionsmuster am Triethinylbenzol wird von den drei Untereinheiten des supramolekularen Komplexes ein klammerartiger Hohlraum aufgespannt. Dieser Hohlraum kann nun gefüllt werden, indem zwei Klammern ineinander greifen. Durch dieses Ineinandergreifen entsteht ein Pseudoinversionszentrum zwischen je zwei der dreiteiligen supramolekularen Komplexe, die zusammen die asymmetrische Einheit bilden. Die supramolekulare Geometrie der trimeren Addukte ist einander sehr ähnlich, sie sind pseudoinversionssymmetrisch zueinander. (siehe Abbildung 4-4)

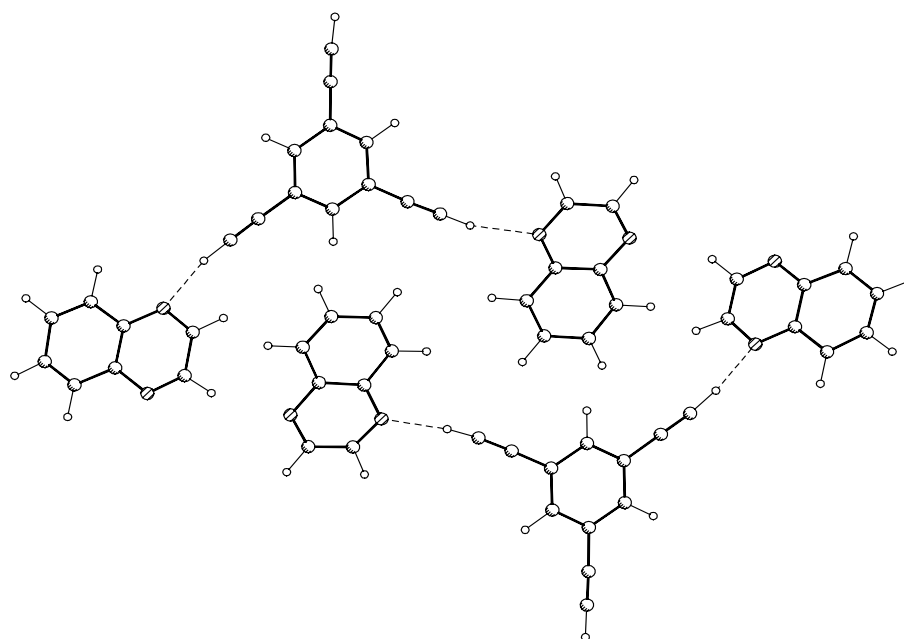


Abbildung 4-4: Kokristall aus Triethinylbenzol und Chinoxalin **23**, die beiden trimeren supramolekularen Addukte der asymmetrischen Einheit, die jeweils über Wasserstoffbrücken der Ethinylgruppen verbunden sind. Die trimeren Addukte sind pseudoinversionssymmetrisch zueinander. Jeweils zwei in einer Ebene greifen genau so ineinander, dass der Raum zwischen den Chinoxalinmolekülen gefüllt wird.

Bemerkenswert ist, dass die Ausrichtung der Hauptmolekülachse der Chinoxalinmoleküle relativ zur Ethynylgruppe verschieden ist, ähnlich wie dies bereits für den Kokristall von Triethynylbenzol mit Phenazin **22** festgestellt wurde. So sitzt das eine Molekül in jedem Addukt mit $110,9^\circ/110,7^\circ$ nahezu senkrecht an der Ethynylgruppe und mit $18,6^\circ/16,9^\circ$ fast in der Triethynylbenzol-Ringebene, das andere ist in beiderlei Sinn verdreht ($119,8^\circ/119,3^\circ$ bzw. $55,3^\circ/54,4^\circ$). Insgesamt ist der dreiteilige supramolekulare Komplex nicht eben.

Neben dem rein sterischen Griff der beiden Komplexe ineinander bilden sich auch noch zwei pseudosymmetrieäquivalente, intermolekulare C–H \cdots N Wechselwirkungen zwischen einem Wasserstoffatom und einem Stickstoffatom verschiedener Chinoxalinmoleküle aus. Es ist allerdings zu berücksichtigen, dass die sechs Moleküle zweier auf diese Art miteinander wechselwirkender supramolekularer Addukte nicht in einer Ebene liegen sondern einen *intermolekularen Makrozyklus* bilden. (siehe Abbildung 4-5)

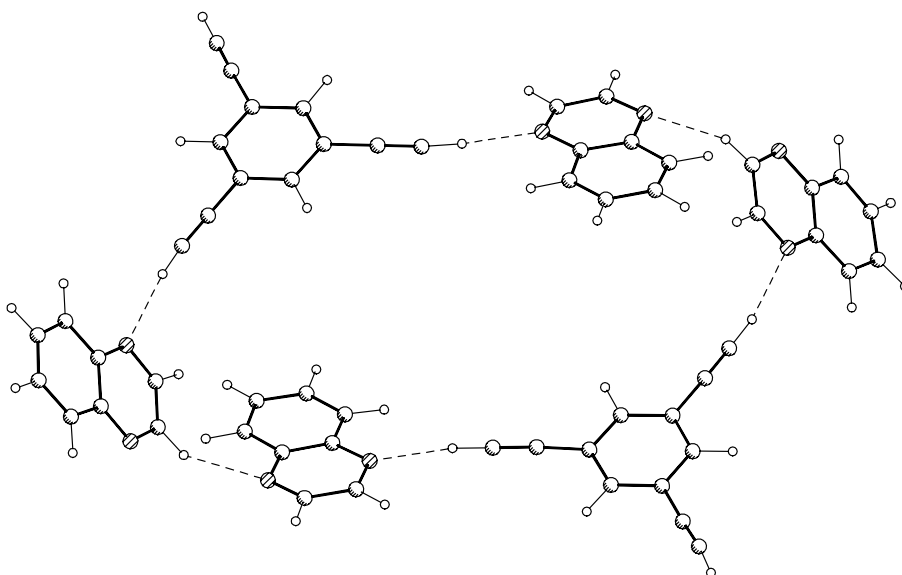


Abbildung 4-5: Kokristall aus Triethynylbenzol und Chinoxalin **23**, supramolekularer Makrozyklus aus den sechs Molekülen der asymmetrischen Einheit.

Alle Moleküle sind durch Translation entlang der $3,925 \text{ \AA}$ messenden *b*-Achse zu Säulen mit π -Stapelwechselwirkung gepackt. Weiterhin existieren noch zwei weitere Wasserstoffbrückenbindungen, die jeweils zu interessanten, strukturchemischen Besonderheiten führen.

In Richtung der *a*-Achse kommt es zwischen den bisher nicht in Wasserstoffbrücken eingebundenen Stickstoffatomen und den Chinoxalinwasserstoffatomen in 2- und 3-Position zur Ausbildung von zwei Wasserstoffbrücken. Derartige schwache Wasserstoffbrücken sind für Stickstoffheterozyklen typisch.^[27] Durch diese beiden Brücken und die oben beschriebenen

beiden Brücken werden die vier Chinoxalinmoleküle der asymmetrischen Einheit zu einer Helix mit einer Periode von vier Chinoxalinmolekülen zusammengesetzt. (siehe Abbildung 4-6)

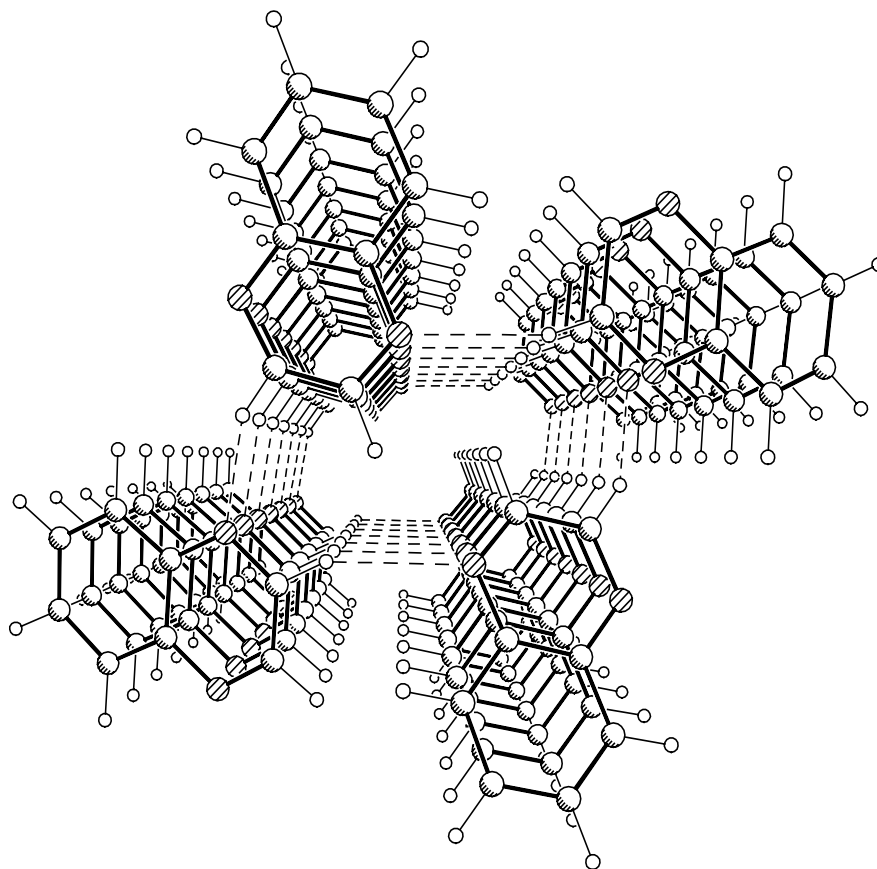


Abbildung 4-6: Kokristall Triethinylbenzol und Chinoxalin **23**, Helix der Chinoxalinmoleküle.

Unter Einbeziehung dieser Helix gelingt der Vergleich mit der Packung des Kokristalls von Triethinylbenzol mit Phenazin **22**. Dort sind die Raumanprüche des Phenazins größer. Deshalb füllt es zum einen den Raum zwischen zwei Ethinylgruppen besser aus, zum anderen kann es schlechter mit sich selbst in Wechselwirkung treten. Eine Kette mit einem Molekülverhältnis von 1:1 ist die Folge.

Die Chinoxalinmoleküle sind kleiner und können den Raum zwischen den Ethinylgruppen nicht ohne weiteres füllen. Stattdessen sind sie aber fähig, mit sich selbst Helices zu formen. Dadurch wird die Kettenanordnung, wie sie im Kokristall mit Phenazin vorliegt, unterbrochen und supramolekulare Komplexe mit einem Molekülverhältnis von 1:2 bleiben erhalten. Die trimeren Addukte sind jedoch über die Helices der Chinoxalinmoleküle verknüpft. Folgt man der Helix eine halbe Windung, dann setzt sich von diesem pseudosymmetrischen Chinoxalinmolekül die Kette fort und die Ana-

logie des Aufbaus der beiden Packungen wird sichtbar. (siehe Abbildung 4-7)

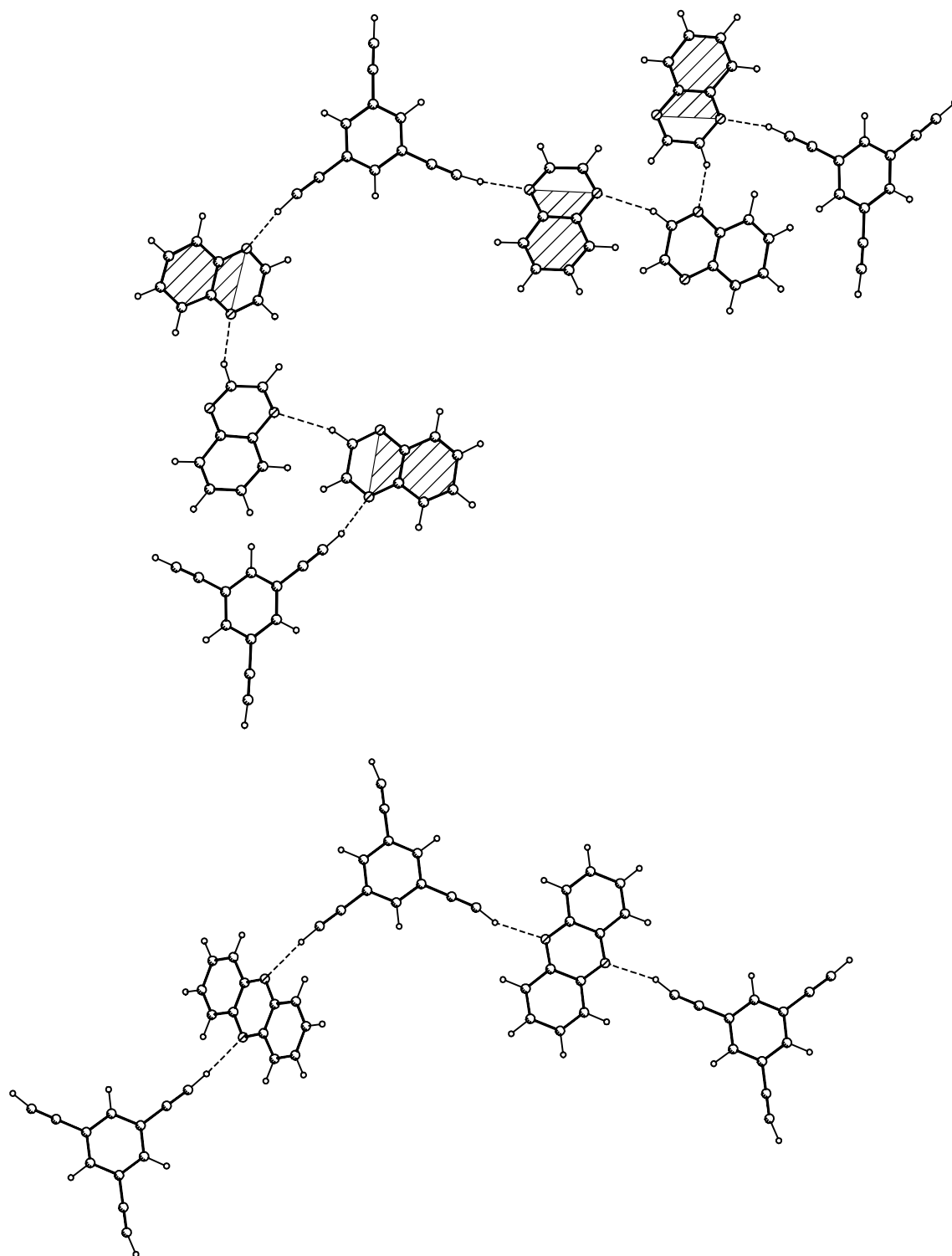


Abbildung 4-7: Kokristall aus Triethynylbenzol und Chinoxalin **23** (oben), Kokristall aus Triethynylbenzol und Phenazin **22** (unten). Werden jeweils die schraffierten Molekülteile des Chinoxalins gedanklich zu einem Phenazin zusammengeschoben, wird die Ähnlichkeit der Packungen deutlich.

In Richtung der *c*-Achse steht noch die dritte Ethynylgruppe des Triethynylbenzols. Sie geht keine Wechselwirkung mit den Stickstoffatomen des

Chinoxalins mehr ein, da diese bereits zur Hälfte mit anderen Ethinylgruppen und zur Hälfte mit Wasserstoffatomen anderer Chinoxalinmoleküle Wasserstoffbrücken ausbilden. Als Akzeptor bleibt noch das π -Elektronensystem der Ethinylgruppe selbst, wie dies etwa in der Packung des 1,4-Diethinylbenzols verwirklicht ist.^[20]

Eine derartige Wechselwirkung mit einer entsprechenden, noch nicht in einer Bindung befindlichen Ethinylgruppe bietet sich in der vorliegenden Packung allerdings nicht an, da dies zu großen Hohlräumen führen würde. Stattdessen wird eine Wechselwirkung mit dem π -System einer bereits in eine Wasserstoffbrücke zu einem Stickstoffatom eingebundenen Ethinylgruppe eingegangen. (siehe Abbildung 4-8) Der Winkel beträgt dadurch nicht annähernd 90° , wie in der üblichen T-Form dieses Synthons, sondern $114,7^\circ/126,8^\circ$.^[3,8]

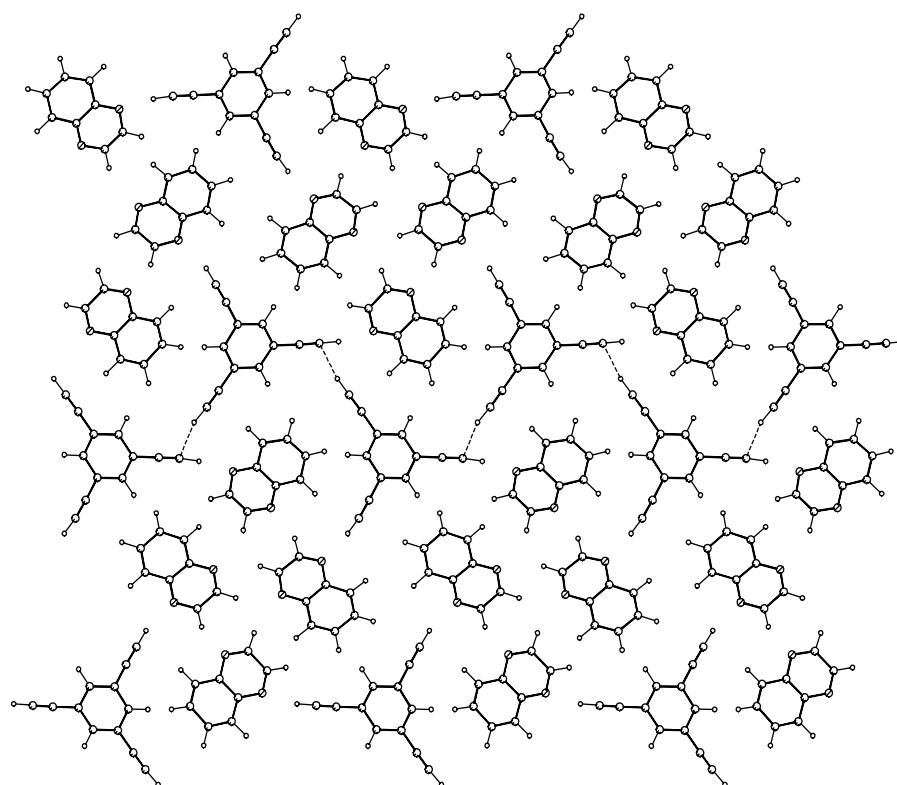


Abbildung 4-8: Kokristall aus Triethinylbenzol und Chinoxalin **23**, Blick auf die Packung aus [010], es sind lediglich die intermolekularen Wechselwirkungen der Ethinylgruppen untereinander eingezeichnet. Die miteinander verknüpften Moleküle werden über eine Pseudosymmetrieelemente mit Translation um $\frac{1}{4}$ in [100] ineinander überführt.

Die Wahl des Wechselwirkungspartners hat entscheidenden Einfluss auf die Gesamtsymmetrie des Kristalls, da hierdurch die miteinander in Wechselwirkung tretenden Moleküle nicht über eine Gleitspiegelebene symmetrieäquivalent sind, sondern lediglich über ein nicht in die Raumgruppe

passendes Symmetrieelement mit Translation um $\frac{1}{4}$ in Richtung $[100]$. Entsprechende Auslöschungen finden sich bei den Reflexen $hk0$. Hier liegt der Grund für die fehlende Zentrosymmetrie des Kristalls. (siehe Abbildung 4-9)

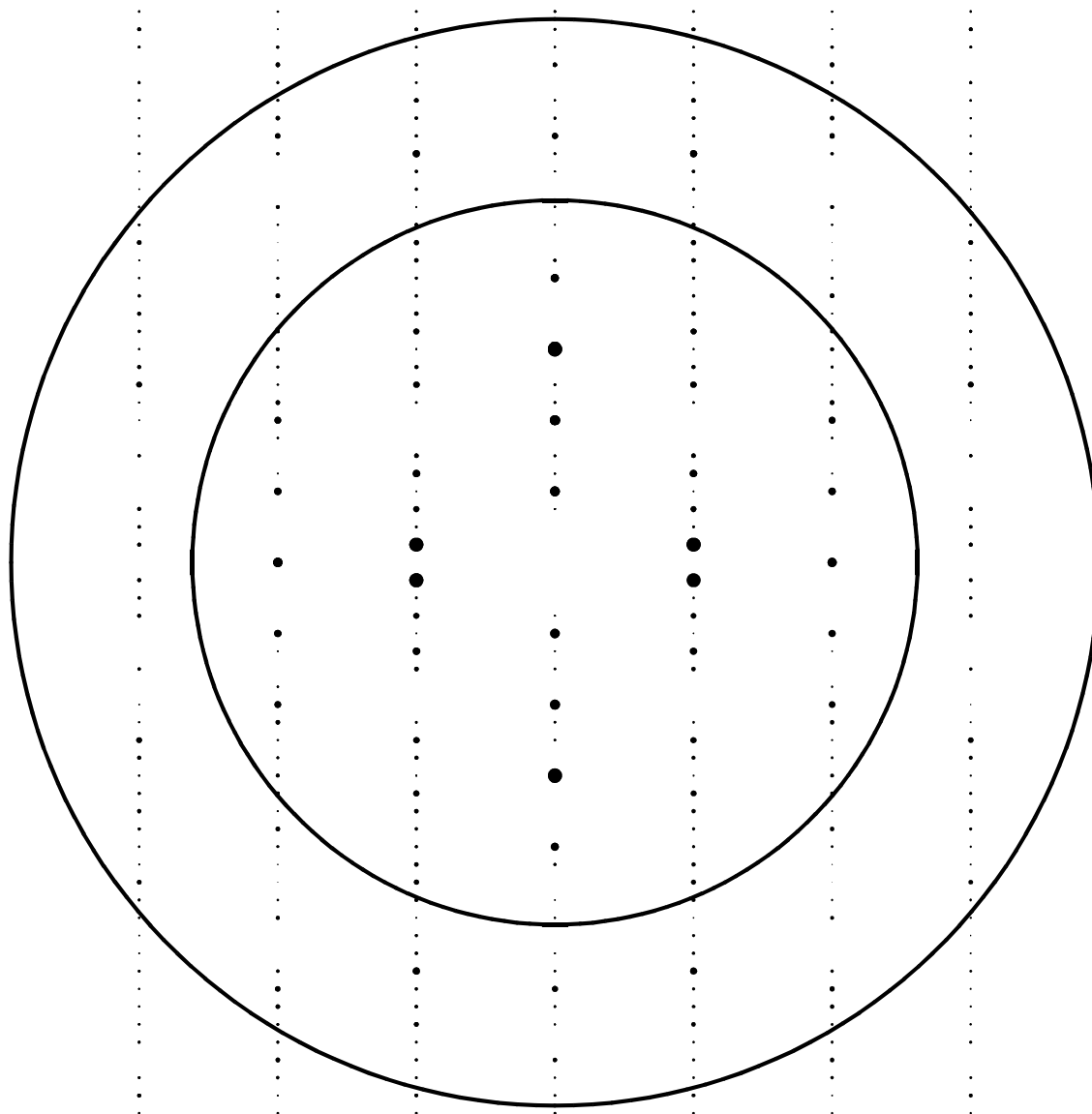


Abbildung 4-9: Kokristall aus Triethynylbenzol und Chinoxalin **23**, Simulation des reziproken Raumes mit XPREP, $hk0$ -Ebene; In h -Richtung (unten) ist jeder vierte Reflex nicht ausgelöscht, dazwischenliegende Reflexe sind schwach bzw. ausgelöscht.^[28]

4.6 Sterische Aspekte der Kokristallisation mit Ethinylgruppen

Bei der Kristallkonstruktion mit Ethinylverbindungen ergeben sich spezifische Probleme, die mit der Geometrie der Ethinylgruppe und der von ihr ausgebildeten Wasserstoffbrücke zusammenhängen.

Soll die Ethinylgruppe eine Wasserstoffbrücke mit einem Stickstoffakzeptor eingehen, dann macht dies eine lineare Anordnung über eine Entfernung bis zu $6,5 \text{ \AA}$ notwendig. Gleichzeitig ist sie aber nur etwa $3,5 \text{ \AA}$ breit, so

dass der daneben freiwerdende Platz durch die Packung anderweitig gefüllt werden muss. Würden entsprechende Hohlräume verbleiben, würde dies die Dichte und damit die Gesamtenergie der Packung senken und der Kristallisation der Einzelkomponenten der Vorzug geben.

In eindimensionalen, kettenförmigen Anordnungen gelingt dies oft durch Versatz der Ketten gegeneinander. Besonders deutlich wird dies bei der Packung der 4-Ethinylpyridins **24**.^[8,29] Hier greifen die Wasserstoffatome des Pyridinringes von den Seiten in die Räume neben der Ethinylgruppe und der Wasserstoffbrücke. (siehe Abbildung 4-10)

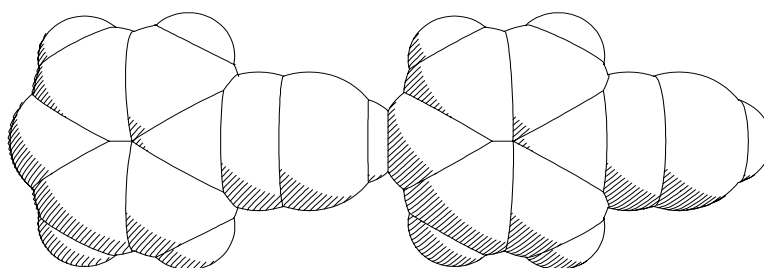
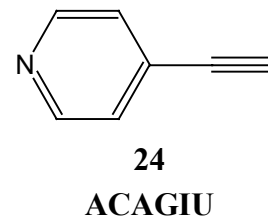


Abbildung 4-10: Kristall von 4-Ethinylpyridin **24**, van der Waals-Radius zweier Moleküle, der Abstand von einem aromatischen Ring zum nächsten beträgt 5,9 Å, die Lücke ist 4,1 Å breit.

Soll ein planes, zweidimensionales Netzwerk mit Wasserstoffbrücken zwischen Ethinylgruppen und Stickstoff entstehen, dann überträgt sich das Problem in die Ebene. Bilden derartige Wasserstoffbrückenbindungen etwa die Wände eines hexagonalen Wabenmusters, dann enthält jede Wabe im Zentrum ein Volumen von etwa 400 Å³, das gefüllt werden muss.

Zwar ist es denkbar, dass der Raum von einer dritten Komponente oder dem Lösungsmittel gefüllt wird oder dass entsprechende Substituenten an den kokristallisierenden Komponenten den Platz einnehmen. Jedoch wird dies kaum ohne neue Kristallisationstechniken oder neue Synthesen der Kristallisationspartner möglich sein.

In diesem Sinn ist es verständlich, dass auch bei der Vielzahl der unternommenen Kristallisationsexperimente lediglich zwei neue Kokristalle erzeugt werden konnten und auch diese kein zweidimensionales Netz aufbauen. Eine mögliche Lösung für die diagnostizierten sterischen Probleme bei der Verwendung von Ethinylgruppen zur Kokristallisation bietet Ethin.



Kapitel 5

Kokristalle mit Ethin

5.1 Unterschiede zwischen Ethin und der Ethinylgruppe

Ethin ist in der Gesamtgestalt eher ellipsoid als stabförmig mit einer Hauptachse von 5,5 Å und Nebenachsen von 3,5 Å. Gleichzeitig hat es zwei Funktionalitäten, die intermolekulare Wasserstoffbrücken ausbilden können und es kann durch die π -Elektronen der Dreifachbindung auch als Akzeptor für Wasserstoffbrückenbindungen fungieren. Zu Kokristallen mit Ethin existieren bisher keine Strukturinformationen aus Einkristallen.^[30,31] Grundsätzlich ist zu erwarten, dass auch die Wasserstoffbrückenbindungen des Ethins eine lineare Charakteristik besitzen, jedoch wird das Minimum der Energiehyperfläche der Wasserstoffbrücken auch am Ethin flach genug sein, um eine gewisse Variation der Winkel am Ethinmolekül zuzulassen.

5.2 Präperative Besonderheiten bei der Kokristallisation von Ethin

Auf der präperativen Seite ist zu beachten, dass Ethin ein Gas ist und bei Normaldruck und einer Temperatur von -84 °C kondensiert.^[32] Daher ist eine Kokristallisation aus Lösung nicht möglich, selbst wenn die zweite Komponente bei Normalbedingungen flüssig ist. Diese experimentellen Schwierigkeiten haben den Zugang zu Kokristallen von Ethin erschwert.

Erst mit der Anwendung der von R. Boese et al. entwickelten Kondensationsstechniken konnten diese erschlossen werden. Dazu wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit die bestehende Technik so modifiziert, dass die gasförmigen Komponenten –Ethin, Methan und Propan– oberhalb der flüssigen, kokristallisierenden Komponente in eine Quarzglaskapillare inkondensiert wird. Die Kapillare wird mit einer Wasserstofffackel gasdicht verschmolzen. Zwar ist eine Druckmessung nicht direkt möglich, jedoch scheinen aufgrund beobachteter Schmelzpunkte Drücke über 100 bar möglich zu sein.

Durch Kühlung der Kapillare ist es möglich polykristallines Material zu erhalten. Durch Variation der Temperatur, entweder direkt oder mithilfe eines IR-Lasers können Einkristalle erhalten werden. Gegenüber der Kris-

tallzucht in Einkomponentensystem entstehen hierbei zusätzliche Probleme durch Phasensegregation und Diffusionsprozesse. Die Zucht der Einkristalle erfolgt am besten *in situ* auf dem Diffraktometer, da die Kristalle sehr temperatursensitiv sind und eine Überführung auf das Diffraktometer nicht erlauben.^[33]

In manchen Fällen ist es nicht möglich, lediglich einen Einkristall zu erhalten, stattdessen bildet sich oligokristallines Material mit einigen zufällig orientierten Einkristallen. Mit Vierkreisdiffraktometern besteht kein Zugang zu diesem oligokristallinen System, zunächst wegen mangelnder Empfindlichkeit des Szintillationszählers, im Wesentlichen aber weil die Beiträge der einzelnen Kristalle nicht voneinander getrennt werden können. Dies wurde erst in den neunziger Jahren mit empfindlichen Flächendetektoren auf CCD-Basis im Zusammenspiel mit der entsprechenden Software zur Auswertung des reziproken Raumes möglich. Nur so können die Reflexe aller Einzelkristallite gemeinsam gemessen, mit dem Programm RLATT aufgeteilt und einzeln weiterbearbeitet werden.^[34] Die dafür notwendigen Messstrategien und Bearbeitungstechniken wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelt.^[8,35,36]

5.3 Fragestellungen für die Kokristallisation mit Ethin

Bei der gemeinsamen Kristallisation mehrerer Substanzen, der Kokristallisation, stellen sich zwei zentrale Fragen, die für die Analyse der Packungen von Bedeutung sind.

Ergeben sich zwischen den unterschiedlichen Kristallisationspartnern Wechselwirkungen, die über das Molekül hinausführen?^[37] Es kann in diesem Fall die Bildung eines supramolekularen Komplexes festgestellt werden. Zwar bleiben die molekularen Eigenschaften der Bausteine des Komplexes weitgehend erhalten, jedoch hat er eigene strukturelle und dynamische Eigenschaften. Dies kann deutlich gegenüber etwa Mischkristallen und festen Lösungen abgegrenzt werden. Wenn dies gelingt, dann kann im Umkehrschluss durch die Wahl des Kristallisationspartners für Ethin gewährleistet werden, dass spezifische Wechselwirkungen zwischen ihnen möglich sind.

Können die entstehenden Wechselwirkungen in ihrer Bedeutung für die zustandegekommene Packung sortiert und bewertet werden? Mit der Kokristallisation von mehreren Partnern entstehen auch Konkurrenzsituationen, da aus einer großen Auswahl von möglichen Wechselwirkungen nicht alle gleichzeitig verwirklicht werden können. Durch die Wahl der Kristallisationspartner des Ethins kann die Konkurrenzsituation zwischen den Wechselwirkungen gesteuert werden. Der Grenzfall auf der einen Seite

ist dabei ein Netzwerk, das im supramolekularen Sinn gemeinsam aus Ethin und seinem Kristallisationspartner gebildet wird. Dies wird dann bevorzugt werden, wenn der Partner keine eigenen oder nur sehr schwache Wasserstoffbrücken mit sich selbst ausbilden kann. Ist auf der anderen Seite ein starkes, eigenes Wasserstoffbrückenbindungsnetz denkbar, können sich Einschlussverbindungen bilden. Zwischen diesen beiden Extremen existieren eine Anzahl von Mischformen.

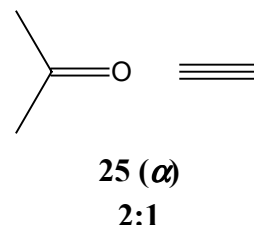
Drei Gruppen von Kokristallen von Ethin sollen in den nächsten drei Unterkapiteln unter Berücksichtigung dieser Fragestellungen untersucht werden. Die Reihe beginnt mit Aceton und Dioxan als Sauerstoffakzeptoren. Es schließen sich Pyridin, Dimethylpyrazin und Dimethylpyridin als Stickstoffakzeptoren an. Methanol leitet den Übergang zu den Kokristallen mit Wasser, den Gashydraten, ein.

Zunächst werden daher die gebildeten supramolekularen Netzwerke dargestellt, sowohl in den untersuchten Kokristallen selbst, als auch in vergleichbaren Packungen anderer Kokristalle oder den Kristallen der reinen Verbindungen. Eine vertiefende und vergleichende Diskussion aller dargestellter Packungen erfolgt erst in Kapitel sieben.

5.4 Supramolekulare Addukte

5.4.1 Ethin und Aceton

Bei 162 K kristallisiert aus der Lösung von Ethin, 99,5%, Messer, in Aceton die α -Phase des Kokristalls von Ethin und Aceton **25**.[§] In dem Kristall mit der Raumgruppe $P2_1/n$ liegen hantelförmige, inversionssymmetrische, supramolekulare Addukte vor: der Griff der Hantel wird von einem Ethinmolekül mit Inversionszentrum in der Mitte der Dreifachbindung gebildet, die Hantelenden von je einem Acetonmolekül, was zu einer Zusammensetzung von 1:2 führt. Der $H\cdots O$ Abstand beträgt $d = 2,099 \text{ \AA}$, der Abstand $C\cdots O$ ist $D = 3,172 \text{ \AA}$ und der Winkel $\angle(CHO)$ misst $\theta = 172^\circ$. Der Winkel zwischen der Achse der Dreifachbindung und der Achse der Carbonylgruppe beträgt 165° , was einer linearen Anordnung entspricht. (siehe Abbildung 5-1)



[§] Die Bezeichnung von polymorphen Formen in der vorliegenden Arbeit erfolgt mit griechischem Alphabet nach der Reihenfolge ihrer Entdeckung, wenn kein anderes Bezeichnungssystem literaturbekannt ist. Eine Bewertung der thermodynamischen Stabilität ist damit nicht impliziert.

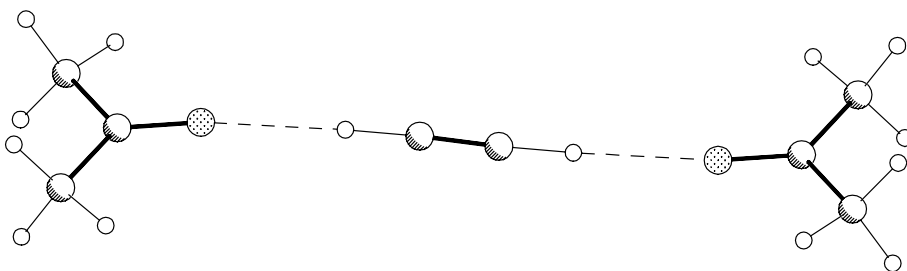


Abbildung 5-1: Kokristall aus Ethin und Aceton **25**, α -Phase. Supramolekulares Addukt.

Die äußere Gestalt, die sich durch diese Molekülanordnung ergibt, führt zu speziellen Anordnungen in der Packung. So können sich zwei der Hanteln bedingt durch die Verdickungen am Ende nicht direkt aufeinander packen. Stattdessen greifen die Enden über ein Inversionszentrum ineinander, so dass sich ein treppenförmiger Aufbau ergibt, in dem die Dipolmomente der Acetonmoleküle entgegengesetzt zu liegen kommen. (siehe Abbildung 5-2)

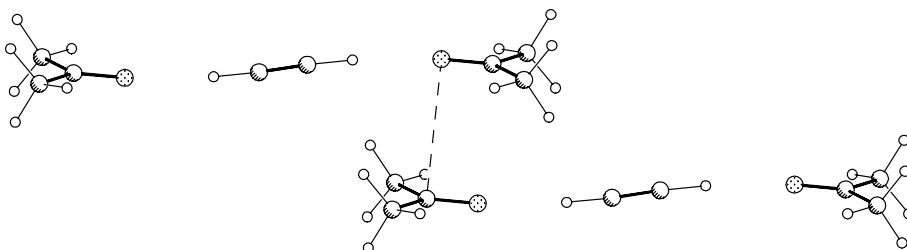


Abbildung 5-2: Kokristall aus Ethin und Aceton **25**, α -Phase. Die Enden der Hanteln greifen ineinander und bilden Treppen. Der Abstand C...O beträgt 3,384 Å .

Auch in der zweiten Kristalldimension können die supramolekularen Addukte, bedingt durch die Methylgruppen an den Enden, nicht direkt nebeneinander zu liegen kommen. Stattdessen haken sich die Methylgruppen über ein weiteres Inversionszentrum so ineinander, dass zwischen den Methylwasserstoffatome in der Molekülebene und den Sauerstoffen Wasserstoffbrücken C–H...O ausgebildet werden können. (siehe Abbildung 5-3)

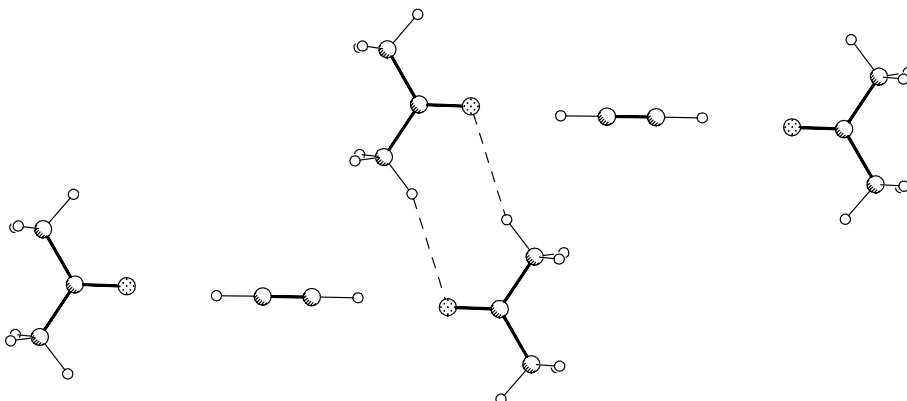


Abbildung 5-3: Kokristall aus Ethin und Aceton **25**, α -Phase, dargestellt sind die Wechselwirkungen der in den Molekülebene gelegenen Wasserstoffatome der Methylgruppe .

Der Abstand zwischen dem Wasserstoffatom und dem Sauerstoffatom beträgt $d = 2,779 \text{ \AA}$ ($D = 3,813 \text{ \AA}$; $\theta = 160^\circ$). Durch diese beiden Motive entsteht eine Schicht der ineinandergehakten, hantelförmigen Moleküle. (siehe Abbildung 5-4). Durch eine Gleichspiegelebene werden nun die Furchen der einen Schicht mit den Erhebungen der darüberliegenden zur Deckung gebracht. Verknüpft werden die Schichten über eine weitere Wechselwirkung eines Methylwasserstoffatoms mit dem Sauerstoffatom $d = 2,635 \text{ \AA}$ ($D = 3,661 \text{ \AA}$; $\theta = 158^\circ$).

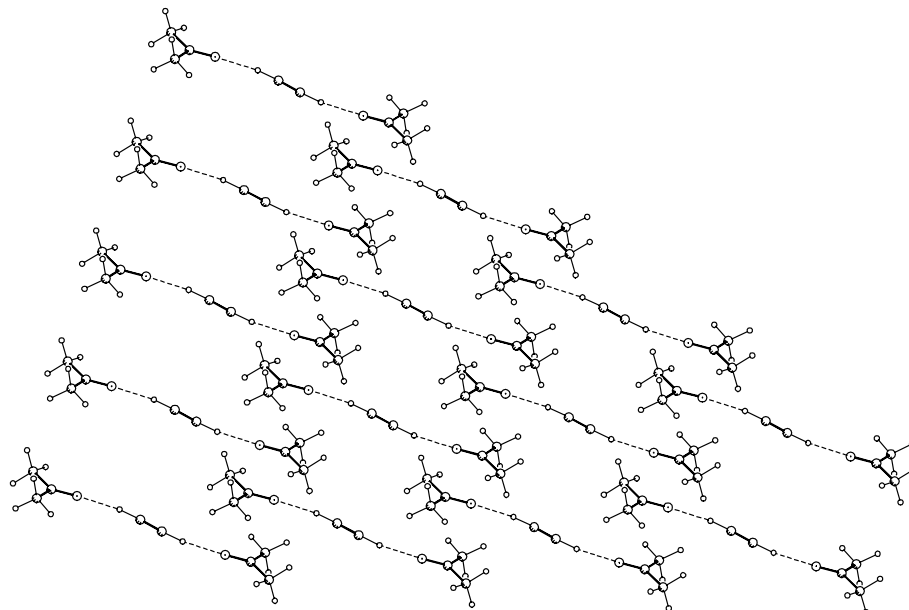
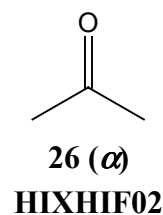


Abbildung 5-4: Kokristall aus Ethin und Aceton **25**, α -Phase, Ausschnitt aus der Schicht in der (020)-Ebene, Blick aus [110], zu erkennen ist sowohl das Ineinandergreifen der übereinanderliegenden Addukte in jeder Reihe von links nach recht (Treppe), als auch das Ineinandergreifen nebeneinanderliegender Addukte zwischen den Reihen von unten nach oben.

Zur Interpretation der Packung und insbesondere der Bewertung der Stärken unterschiedlicher Wechselwirkungen sind Vergleiche unabdingbar. Neben dem Vergleich mit polymorphen oder pseudopolymorphen Formen bieten sich bei Kokristallen auch die kristallinen Phasen der reinen Substanzen zu einer Gegenüberstellung der Packungsmotive an.

In der Packung des reinen Acetons **26** werden ähnliche Anordnungen zweier Acetonmoleküle beobachtet.^[38] Dies ist zum einen die seitlich-planare Orientierung unter Ausbildung zweier Wasserstoffbrücken mit $d = 2,533 \text{ \AA}$ ($D = 3,605 \text{ \AA}$; $\theta = 164^\circ$) und $d = 2,698 \text{ \AA}$ ($D = 3,781 \text{ \AA}$;



$\theta = 172^\circ$)[§]. Dieses seitliche Ineinanderhaken findet sich auch im Kokristall **25**

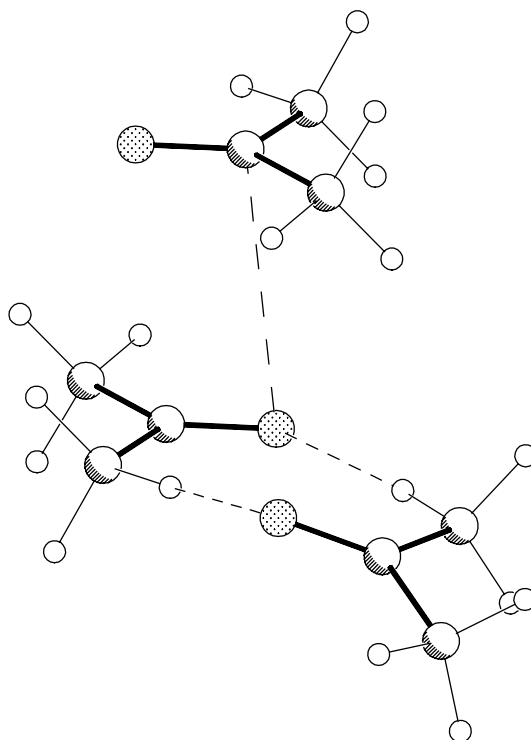
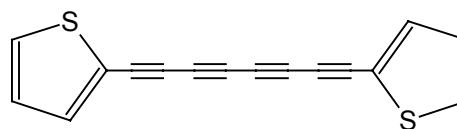


Abbildung 5-5: Aceton **26**, stabile Tieftemperaturphase in *Pbca* bei 5 K. Die beiden dargestellten Packungsmotive existieren auch im Kokristall mit Ethin, vergleiche Abbildung 5-2 und Abbildung 5-3.

Zum anderen bilden sich auch zwei mit entgegengesetztem Dipolmoment übereinanderstehende Moleküle mit einem C \cdots O Abstand von $d = 3,231$ Å. (siehe Abbildung 5-5) Auch dieses Motiv kann im Kokristall **25** identifiziert werden. Die Packung des reinen Acetons **26** unterscheidet sich jedoch deutlich hinsichtlich des zentralen Wechselwirkungspartners des Sauerstoffatoms. Statt des Ethins müssen hier die Methylwasserstoffatome diese Funktion übernehmen.

Molekulares Analogon zum supramolekularen Addukt

Interessant ist auch der Vergleich des durch Wasserstoffbrückenbindungen gebildeten supramolekularen Adduktes mit einem gleichartigen, jedoch molekularen Gebilde. Das 1,8-Bis-(2-thienyl)-octatetra-1,3,5,7-in **27** ist ebenfalls hantelförmig.^[39] (siehe Abbildung 5-6) Der lineare Abschnitt ist mit 11,72 Å etwas länger als der im Addukt von Ethin und Aceton **25** mit 9,90 Å, die Raumgruppe ist ebenfalls



27
POVJEP

[§]Die Werte entstammen einer Struktur auf der Basis von Pulver-Neutronenbeugungsdaten. Die Wasserstoffpositionen wurden nicht normalisiert.

$P2_1/n$. (siehe Abbildung 5-7) Während in der einen Richtung auch sehr deutlich jeweils zwei der endständigen Gruppen ineinander haken, unterscheidet sich die Anordnung der Moleküle übereinander etwas, da die Thienylgruppen im Gegensatz zum Aceton eben sind und π -Stapelwechselwirkungen aufbauen, statt sich ineinander zu haken. Dennoch kann man davon ausgehen, dass das supramolekulare Addukt in **25** als eine strukturelle Einheit anzusehen ist, die ähnliche Packungsmotive zeigt, wie sie bei Molekülen zu sehen sind.^[40] In wieweit die zusätzlich beim Kokristall **25** auftretenden Wechselwirkungen für die Packung bedeutsam sind, lässt sich aus dem Vergleich dieser beiden Packungen nicht schließen.

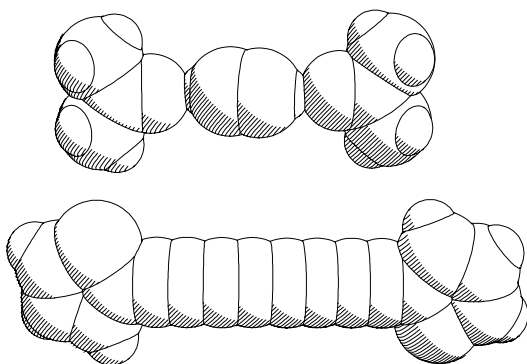


Abbildung 5-6: Verbindung **27** (oben), Supramolekulares Addukt aus der α -Phase des Kokristalls von Ethin und Aceton **25** (unten), beide zeigen ähnliche van der Waals Strukturen.

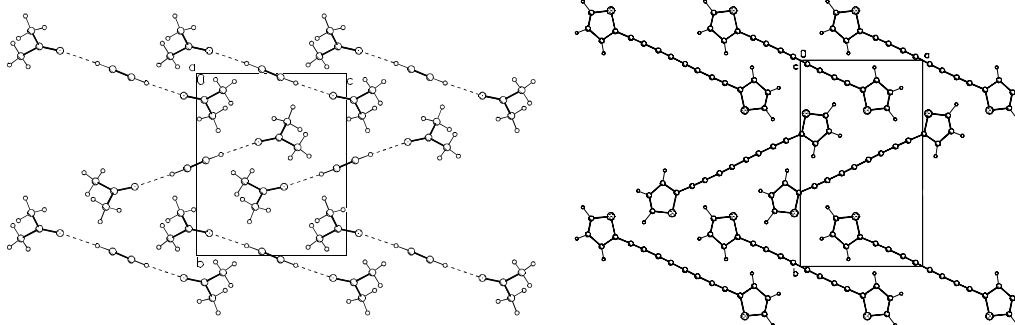
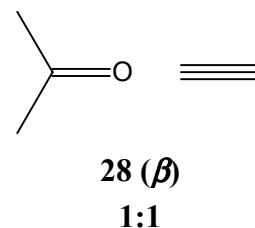


Abbildung 5-7: links: Blick entlang $[100]$ der α -Phase des Kokristalls von Ethin mit Aceton **25**. rechts: Blick entlang $[001]$ im Kristall von Verbindung **27**.

5.5 Netzwerke

5.5.1 Ethin und Aceton, β -Phase

Ebenfalls bei 162 K kristallisiert aus der Lösung von Ethin in Aceton eine zweite Phase **28** aus und liegt neben der α -Phase **25** als *concomitant phase* vor. Tatsächlich lagen in der Kapillare vier Kristallite der α -Phase neben sechs der β -Phase vor. Die Zusammensetzung dieser β -Phase der Raumgruppe $P2_1/c$ ist jedoch 1:1, mit je einem Molekül Ethin und einem Mo-



lekül Aceton in der asymmetrischen Einheit.

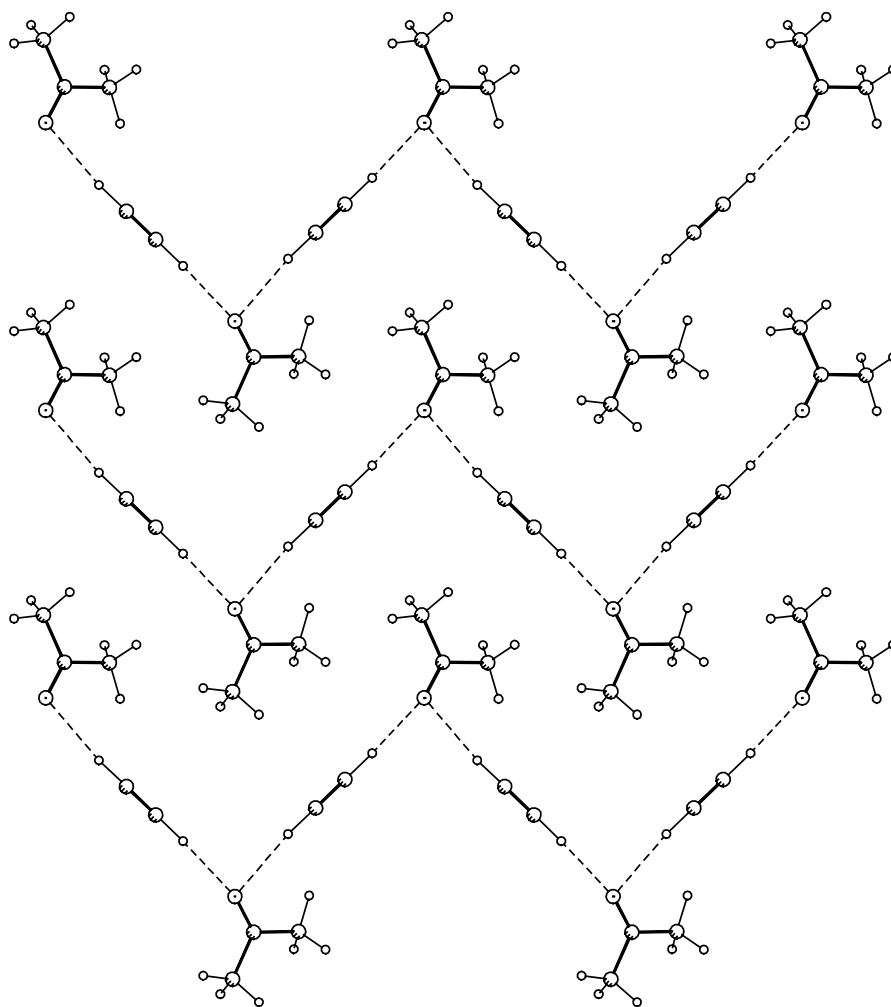


Abbildung 5-8: β -Phase des Kokristalls von Ethin mit Aceton **28**, Blick auf die (100)-Ebene und Ketten in [001] aus C–H \cdots O Wasserstoffbrücken.

Die Moleküle bilden Zickzack-Ketten in der [001] Richtung. Jedes Ethinmolekül ist in zwei Wasserstoffbrücken eingebunden. (siehe Abbildung 5-8) Die erste Wasserstoffbrücke entspricht in ihrer Geometrie der Wasserstoffbrücke der α -Phase. Der H \cdots O Abstand beträgt $d = 2,167 \text{ \AA}$ ($D = 3,246 \text{ \AA}$; $\theta = 177^\circ$). Der Winkel zwischen der Achse der Dreifachbindung und der Achse dieser Carbonylgruppe beträgt 158° . Die Wasserstoffbrücke ist ebenso linear wie die der α -Form.

Deutlich davon verschieden ist die Geometrie an der zweiten Wasserstoffbrücke des Ethins. Der Wasserstoff-Sauerstoffabstand ist mit $d = 2,383 \text{ \AA}$ ($D = 3,431 \text{ \AA}$; $\theta = 163^\circ$) deutlich verlängert, der intermolekulare Winkel am Wasserstoffatom etwas verringert. Der entscheidende Unterschied ist der Winkel zwischen der Achse der Dreifachbindung und der Carbonylgruppe, der mit 104° um 54° von seinem Pendant an der anderen Wasserstoffbrücke abweicht. Tatsächlich ist das Ethinmolekül auf die Spitze

der einen Carbonylgruppe und auf die Seite der anderen Carbonylgruppe ausgerichtet.

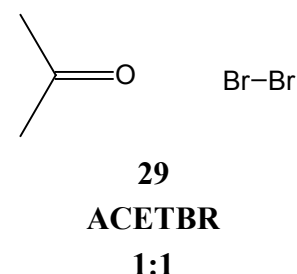
Diese Einbindung des Acetonmoleküls in ein eindimensionales Netzwerk – oder Kette – zusammen mit dem Ethin erlaubt keine weiteren Wasserstoffbrücken zum Sauerstoffatom.

Nebeneinanderliegende Zickzack-Ketten sind parallel zur (100)-Ebene zu einer Schicht angeordnet. Inversionssymmetrisch darüber und darunter liegen dann weitere Schichten, die den Gesamtkristall aufbauen.

Brom und Aceton

Bei der Analyse von Kristallpackungen ist Vorsicht geboten, beobachteten Mustern allzu schnell eine Signifikanz zuzuweisen. Daher ist es vernünftiger, einzelne Strukturen erst vor dem Hintergrund der Packungen chemisch ähnlicher Substanzen abschließend zu bewerten. Dies ist bei Kokristallen des Ethins nicht möglich, da die hier vorgestellten Untersuchungen die ersten ihrer Art sind. Allerdings wurde in früheren Arbeiten bereits auf die Ähnlichkeit von Halogengruppen und Ethinylgruppen hingewiesen.^[8] Damit bietet sich das bei 266 K schmelzende Brom zum Vergleich mit Ethin an. Die Ähnlichkeit beginnt bereits bei der van der Waals-Geometrie: die Hauptachse des Brommoleküls ist 5,98 Å, die Nebenachse 3,7 Å, beim Ethin betragen die Werte 5,5 Å und 3,5 Å.

Interessant ist der Vergleich mit dem Kokristall von Brom mit Aceton **29**, den O. Hassel und K.O. Stromme 1959 vorgestellt haben.^[41] Hier liegt eine Br...O *Charge Transfer*-Wechselwirkung vor, die in vielen Belangen der Wasserstoffbrücke des Ethins zum Sauerstoff des Acetons ähnlich ist. Die *Charge Transfer*-Wechselwirkungen bilden ebenfalls Zickzack-Ketten. Diese erstrecken sich in [001]-



Richtung. (siehe Abbildung 5-9) Jedoch ist der intermolekulare Winkel an der Carbonylgruppe symmetrisch. Der Winkel zwischen der Achse des Brommoleküls und der Carbonylgruppe beträgt auf beiden Seiten 127°, bei der Packung mit Ethin betragen die Winkel 104° und 158°. Dies schlägt sich auch in der Raumgruppe nieder, die mit *C2/c* nur jeweils ein halbes Molekül jeder Komponente in der asymmetrischen Einheit enthält. Der Brom-Sauerstoffabstand ist 2,818 Å. Dies liegt 0,6 Å unter der Summe der van der Waals-Radien. Im Kokristall von Ethin mit Aceton wird der van der Waals-Radius um 0,5 Å unterschritten.

Trotz der unterschiedlichen Bindungstypen, einem aziden Wasserstoffatom auf der Seite des Ethins, das eine Wasserstoffbrücke mit den Elektronen

des Akzeptors eingeht, und einem LUMO auf der Seite des Broms, das in einer Charge Transfer-Wechselwirkung Elektronen vom Donor entgegennimmt, können sich offenbar ähnliche Geometrien und vor allem ähnliche Packungen herausbilden. Dies spricht dafür, dass die an den Bindungen beteiligten Orbitale ähnlich sind.^[42,43]

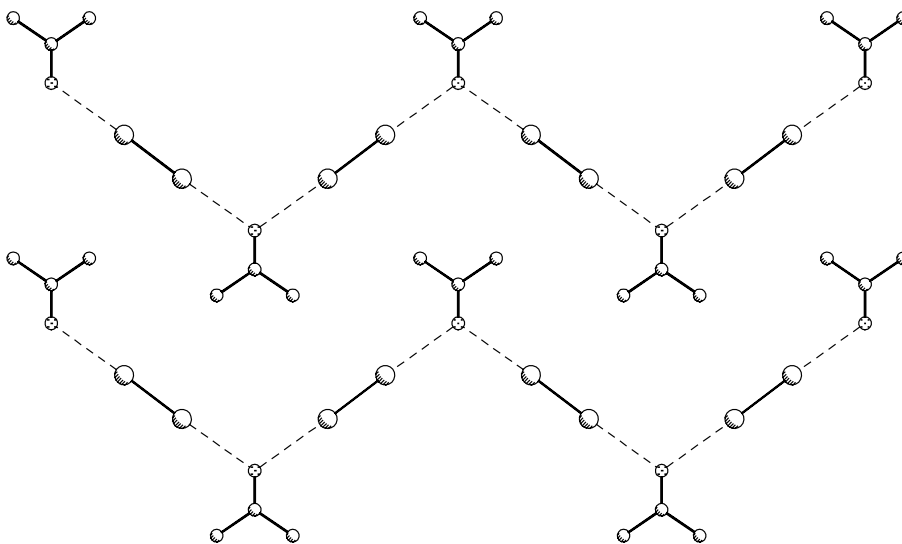
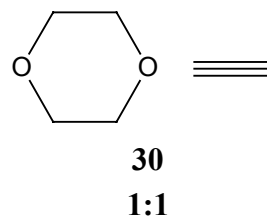


Abbildung 5-9: Kokristall von Brom mit Aceton **29**, Blick auf die (100)-Ebene.

5.5.2 Ethin und Dioxan

Die Carbonylgruppe des Acetons erlaubt es, dass zwei Wasserstoffbrücken zu dem Molekül geschlagen werden. Damit ist der Weg zu einem eindimensionalen Netzwerk deutlich vorgegeben. Um Netzwerke höherer Dimension mit Ethin aufzubauen, ist es notwendig im Akzeptormolekül mehrere Akzeptorfunctionalitäten zur Verfügung zu stellen, indem etwa in ein Molekül zwei Carbonylgruppen eingebracht werden. Versuche zur Kokristallisation mit Diacetyl schlugen jedoch fehl. Ähnliche Überlegungen wie sie für die Carbonylgruppe angestellt werden können, gelten auch für Sauerstoffatome in einer Etherfunktion. Als einfaches Molekül mit zwei kombinierten Etherfunktionen bietet sich Dioxan an. Jedes der beiden Sauerstoffatome kann zwei Wasserstoffbrücken schlagen, damit wäre ein zweidimensionales Netzwerk denkbar.

Tatsächlich kristallisiert bei 218 K aus der Lösung von Ethin in Dioxan ein Kokristall **30** der beiden Substanzen. Die Raumgruppe ist $P\bar{1}$, das Verhältnis von Ethin zu Dioxan ist 1:1 mit je einem halben Molekül in der asymmetrischen Einheit. Ein zweidimensionales Netzwerk wird nicht gebildet. Die über Wasser-



stoffbrücken verknüpften Moleküle formen nahezu lineare Ketten. (siehe Abbildung 5-10)

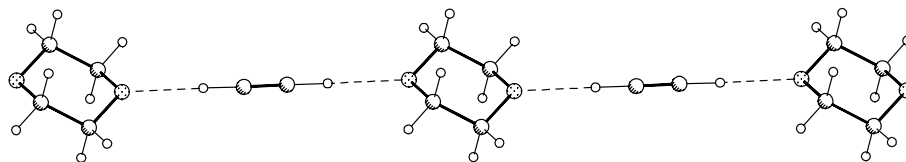


Abbildung 5-10: Kokristall von Ethin mit Dioxan **30**, Kette in [111].

Der Abstand vom Wasserstoffatom und Sauerstoffatom beträgt $d = 2,160 \text{ \AA}$ ($D = 3,240 \text{ \AA}$; $\theta = 179^\circ$). Die Wasserstoffbrückenbindung ist nicht vollständig symmetrisch, sondern steht 20° unter der Ebene des Sauerstoffatoms und der beiden direkt gebundenen Kohlenstoffatome und ist um 8° aus der Ebene der Molekülhalbierenden verkippt. (siehe Abbildung 5-11)

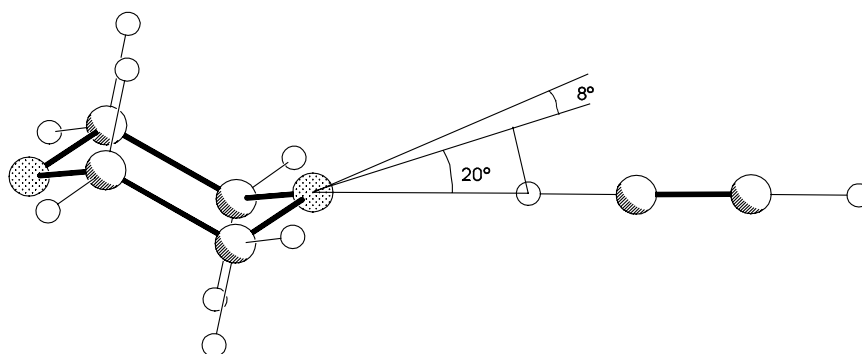


Abbildung 5-11: Kokristall von Ethin mit Dioxan **30**, zur Bestimmung der Winkel an der Wasserstoffbrückenbindung.

Die Ketten liegen so nebeneinander, dass eine im Zentrum jeweils von sechs weiteren umgeben wird. Die beiden über und unter der zentralen Kette liegenden Ketten sind nur wenig gegeneinander versetzt und es existieren schwache C-H \cdots O Wasserstoffbrücken der Methylengruppen mit Abständen $d = 2,815 \text{ \AA}$ ($D = 3,821 \text{ \AA}$; $\theta = 155^\circ$) und $d = 2,933 \text{ \AA}$ ($D = 3,907 \text{ \AA}$; $\theta = 150^\circ$). (siehe Abbildung 5-12)

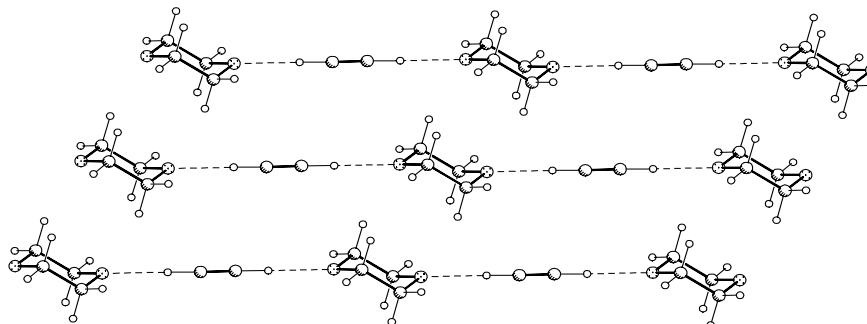


Abbildung 5-12: Kokristall von Ethin mit Dioxan **30**, Blick auf die $(01\bar{1})$ -Ebene.

Die vier übrigen Ketten sind jeweils um etwa eine halbe Periode versetzt. (siehe Abbildung 5-13) Der Versatz der Ketten gegeneinander entspricht dem, der in der Packung des Ethinylpyridins beobachtet werden kann.^[8]

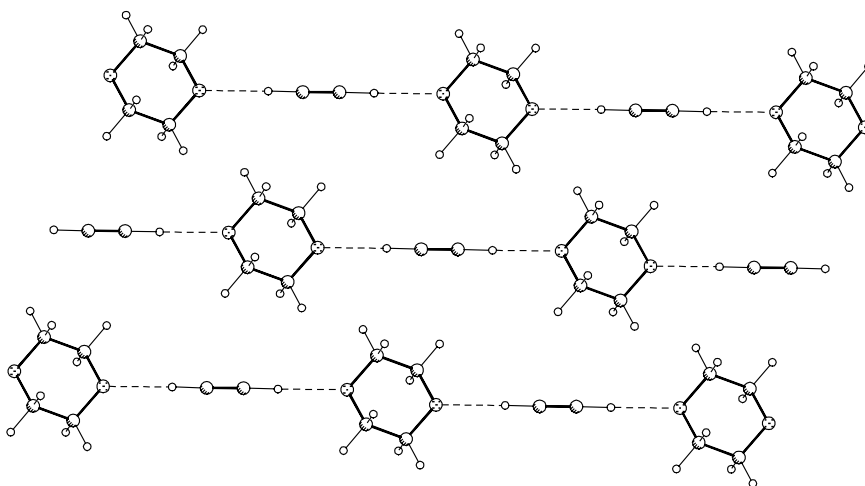


Abbildung 5-13: Kokristall von Ethin mit Dioxan **30**, Blick auf die $(10\bar{1})$ -Ebene.

Brom und Dioxan

Auch im Fall des Dioxans gibt es einen vergleichbaren Kokristall von Dioxan mit Brom **31**.^[44] Die Raumgruppe ist wieder $C2/m$ mit einem Brom zu Dioxan Verhältnis von 1:1 und mit nur je einem Viertelmolekül in der asymmetrischen Einheit. Es bilden sich Ketten, die mit denen des Ethinkokristalls direkt vergleichbar sind. Der Abstand vom Bromatom zum Sauerstoffatom beträgt $D = 2,72 \text{ \AA}$. Das sind $0,7 \text{ \AA}$ unter der Summe der van der Waals-Radien. Die intermolekulare Bindung ist auch kürzer als beim Komplex des Broms mit Aceton **29**. Eine entsprechende Verkürzung findet sich nicht in den Ethinkomplexen. Der intermolekulare Winkel am Bromatom beträgt 178° . Wieder steht die Brom-Sauerstoff-Bindung unter der Ebene des Sauerstoffatoms und der beiden direkt gebundenen Kohlenstoffatome, diesmal mit 36° . Ebenso ist auch jede der Ketten von sechs weiteren Ketten umgeben, die einen entsprechenden Versatz zeigen, wie dies beim Kokristall von Ethin mit Dioxan beschrieben wurde. (siehe Abbildung 5-14)

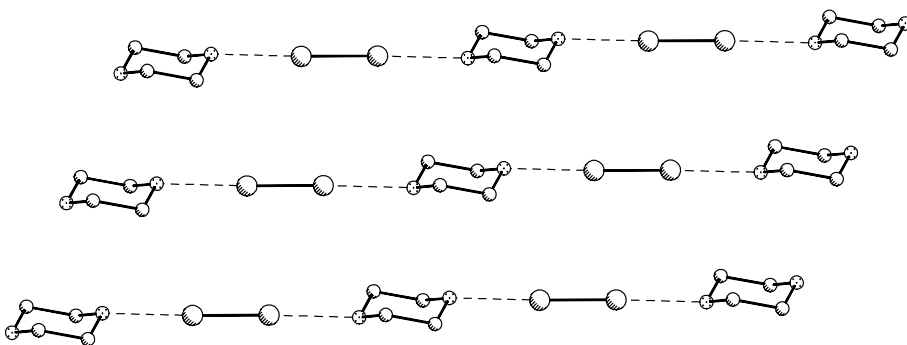
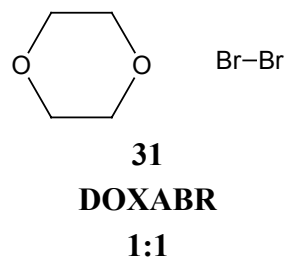


Abbildung 5-14: Kokristall von Brom mit Dioxan **31**, Blick auf die (010) -Ebene.

Die reinen Formen des Dioxans

Von Dioxan sind zwei Modifikationen bekannt.^[45] Die Phase II liegt von unterhalb 133 K bis 278 K vor. Die erste Phase **32** mit der Raumgruppe $P2_1/n$ existiert zwischen dem Phasenumwandlungspunkt bei 278 K und dem Schmelzpunkt bei 285 K. Sie zeigt deutliche Ähnlichkeiten in der Anordnungen den Dioxanmoleküle in der (010)-Schicht zu einer entsprechenden Schicht in (001) im Kokristall von Ethin mit Dioxan **30**. Innerhalb dieser Schichten liegen schwache $\text{CH}\cdots\text{O}$ Wechselwirkungen der Methylengruppen vor: $d = 2,73 \text{ \AA}$ ($D = 3,81 \text{ \AA}$; $\theta = 176^\circ$) und $d = 2,58 \text{ \AA}$ ($D = 3,58 \text{ \AA}$; $\theta = 154^\circ$) im reinen Dioxan **32** bzw. $d = 2,82 \text{ \AA}$ ($D = 3,82 \text{ \AA}$; $\theta = 155^\circ$) und $d = 3,04 \text{ \AA}$ ($D = 3,85 \text{ \AA}$; $\theta = 133^\circ$) im Kokristall **30**. Während die erste dieser Wechselwirkungen in beiden Kristallen sehr ähnlich bleibt und zur Bildung von Stapeln der Dioxinmoleküle führt, ist die zweite im Kokristall deutlich verlängert, was sich in einem Versatz der Stapel der Dioxanmoleküle gegeneinander ausdrückt. (siehe Abbildung 5-15)

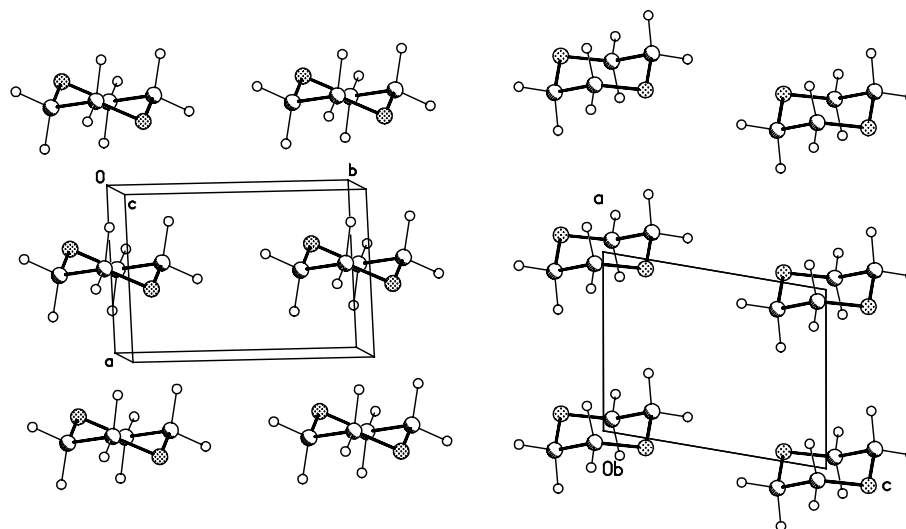
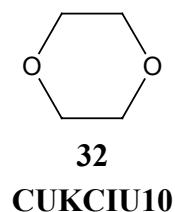


Abbildung 5-15: links: Kokristall von Ethin mit Dioxan **30**, Blick auf die Schicht der Dioxanmoleküle in der (001)-Ebene; rechts: Kristall von Dioxan **32**, Blick auf eine entsprechende Schicht der Dioxanmoleküle in der (010)-Ebene. Die Moleküle bilden jeweils in der Senkrechten Stapel, die aneinandergelagert sind. Während im reinen Dioxan die Stapel so zueinander stehen, dass $\text{C-H}\cdots\text{O}$ Wechselwirkungen begünstigt werden, sind sie im Kokristall auf der linken Seite nicht gegeneinander verschoben.

In der Richtung zwischen den Schichten zeigen die Kristalle noch deutlichere Unterschiede. Im Kokristall von Ethin und Dioxan **30** sind die Schichten durch Ethinmoleküle verbunden, was ihre Ausrichtung gegeneinander bestimmt. Im reinen Dioxan **32** liegt zwischen den Molekülen

eine Gleitspiegelebene, wodurch sie um eine halbe Zellachsenlänge gegeneinander verschoben sind. Zudem findet sich hier die stärkste Wasserstoffbrückenbindung $d = 2,54 \text{ \AA}$ ($D = 3,52 \text{ \AA}$; $\theta = 150^\circ$) im reinen Dioxan **32** und $d = 2,160 \text{ \AA}$ ($D = 3,240 \text{ \AA}$; $\theta = 179^\circ$) im Kokristall **30**. (siehe Abbildung 5-16)

Dementsprechend sind die Zellachsen des Kristall des reinen Dioxans **32** und des Kokristalls **30** in entlang der Dioxanstapel ($4,584 \text{ \AA}$ und $4,256 \text{ \AA}$) und zwischen ihnen ($5,818 \text{ \AA}$ und $6,149 \text{ \AA}$) ähnlich und zwischen den Schichten verschieden ($9,138 \text{ \AA}$ und $6,598 \text{ \AA}$).

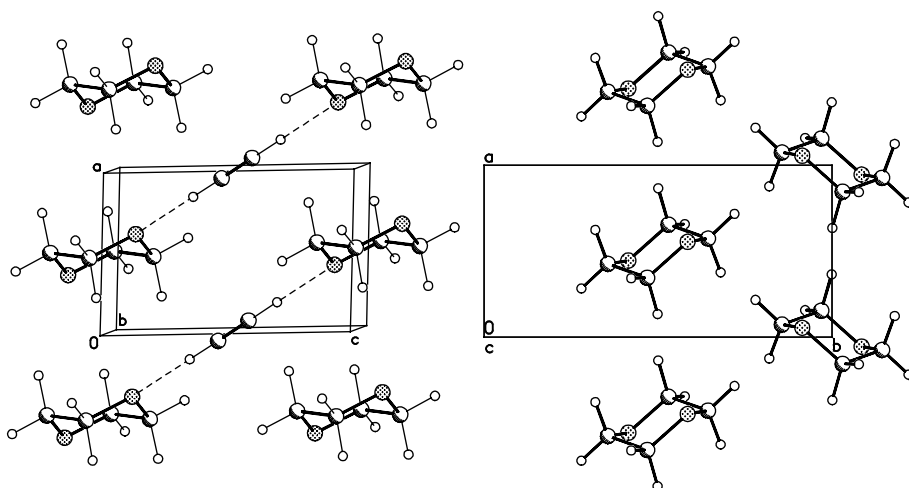


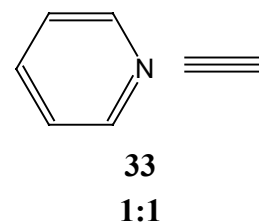
Abbildung 5-16: Zum Verhältnis der Schichten zueinander. links: Kokristall von Ethin mit Dioxan **30**, Blick auf die (010)-Ebene; rechts: Kristall von Dioxan **32**, Blick entlang [001]. Im Kokristall ist das Verhältnis der Schichten durch die Ethinmoleküle bestimmt. Im reinen Dioxan sind zwei Schichten über eine Gleitspiegelebene verknüpft.

5.5.3 Ethin und Pyridin

Ein wichtiges Prinzip bei der Kristallkonstruktion ist der Austausch der Moleküle auf der Akzeptor- oder Donorseite einer verwendeten Wasserstoffbrücke. Besonders bei der Kokristallisation ist ein derartiger Austausch leichter möglich, während bei der Kristallisation von bifunktionellen Einzelkomponenten zunächst eine neue Synthese durchgeführt werden muss.

Im Zusammenhang dieser Arbeit ist der Vergleich von Stickstoff mit Sauerstoff interessant.^[8,46] Aufgrund der elektronischen Struktur des Stickstoffs ist ein unmittelbarer Austausch Sauerstoff gegen Stickstoff im Aceton oder Dioxan nicht möglich. Ein heteroaromatisches System wie Pyridin ist jedoch in Bezug auf Akzeptorstellen dem Aceton analog.

Aus einer Lösung von Ethin in Pyridin kristallisiert nach schnellem Herunterkühlen mit flüssigen Stickstoff ein Kokristall **33** mit der Zusammensetzung 1:1 und einem Schmelzpunkt von 195 K aus. Die Raumgruppe ist $P2_1/n$ mit einem monoklinen Winkel von lediglich $90,647(5)^\circ$. In der asymmetrischen Einheit liegt ein Molekül Pyridin und zwei halbe Moleküle Ethin vor.



Ähnlich wie in der β -Phase des Kokristalls mit Aceton **28** bildet sich eine Kette von Wasserstoffbrückenbindungen über das Stickstoffatom des Pyridins und die Wasserstoffatome des Ethins. Die Abstände zwischen den Wasserstoffatomen und dem Stickstoffatom betragen $d = 2,485 \text{ \AA}$ ($D = 3,440 \text{ \AA}$; $\theta = 147^\circ$) und $d = 2,467 \text{ \AA}$ ($D = 3,336 \text{ \AA}$; $\theta = 144^\circ$). Die aus der Fourierkarte in ihren Positionen bestimmten Wasserstoffatome sind mit 170° und 161° relativ weit aus der Achse der Dreifachbindung ausgelenkt. Andererseits deuten sie auch nicht direkt auf das Stickstoffatom, zu dem die Wasserstoffbrückenbindung aufgebaut ist. Die intermolekularen Winkel betragen 147° und 144° . Insgesamt legt die ausgebildete Geometrie eine besondere Wechselwirkung dieser Wasserstoffatome mit dem freien Elektronenpaar des Stickstoffatoms in der Ringebene nahe.

Ebenfalls ähnlich wie im Fall der β -Phase des Kokristalls mit Aceton **28** zeigen beide Wasserstoffbrücken keine optimale, vollständig symmetrische Ausrichtung auf das Akzeptoratom. Das Wasserstoffatom steht 43° über bzw. -28° unter der Ebene des Pyridinmoleküls und ist um 1° bzw. 12° gegenüber der Molekülhalbierenden versetzt. (siehe Abbildung 5-17)

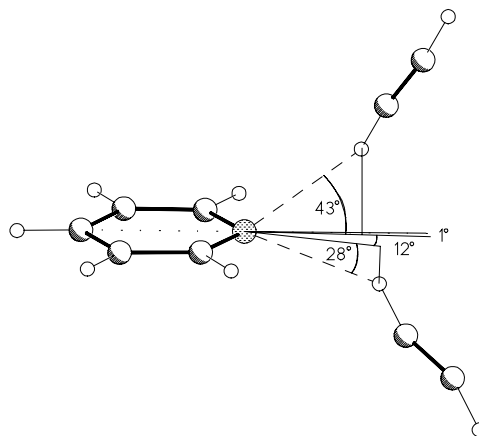


Abbildung 5-17: Kokristall von Ethin mit Pyridin **33**, zur Bestimmung der Winkel bei den Wasserstoffbrückenbindungen.

Die generelle Laufrichtung einer solchen Kette ist $[1\bar{1}0]$. (siehe Abbildung 5-18) Durch die Inversionssymmetrie innerhalb der Ethinmoleküle hat die Kette einen Zickzackverlauf und die Pyridinmoleküle stehen abwechselnd auf beiden Seiten der Kette. Der Abstand zwischen zwei dieser in $[1\bar{1}0]$ -Richtung liegenden Pyridinmoleküle ist $9,408 \text{ \AA}$. Die Ebene der Pyridinmoleküle steht dabei nahezu senkrecht zur Laufrichtung der Kette, in die sie eingebunden sind.

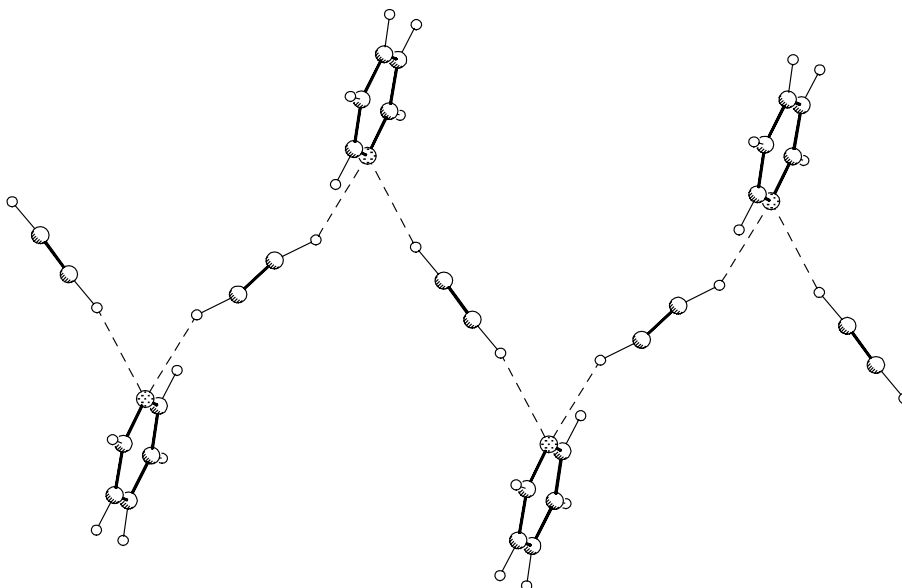


Abbildung 5-18: Kokristall von Ethin mit Pyridin **33**, Kette der Wasserstoffbrückenbindungen in $[1\bar{1}0]$.

Derartige Ketten können nun leicht durch einfache Translation entlang $[100]$ übereinander gestapelt werden. (siehe Abbildung 5-19) Um dabei den Abstand der Ketten zueinander möglichst gering zu halten, müssen die Ketten etwas gegeneinander versetzt werden, da sich sonst die senkrecht zur Laufrichtung stehenden Pyridinmoleküle zu nahe kommen. Führt man diese Stapelung der Ketten fort, erhält man eine Schicht in der (001) -Ebene. Der Versatz der Ketten gegeneinander ist letztlich entscheidend für den Verlust einer möglichen, höheren Symmetrie der Packung. Zudem werden die beiden Wasserstoffbrücken zu einem Pyridinmolekül unsymmetrisch gehalten, um die Überlagerung der Schichten zu verbessern (s.u.).

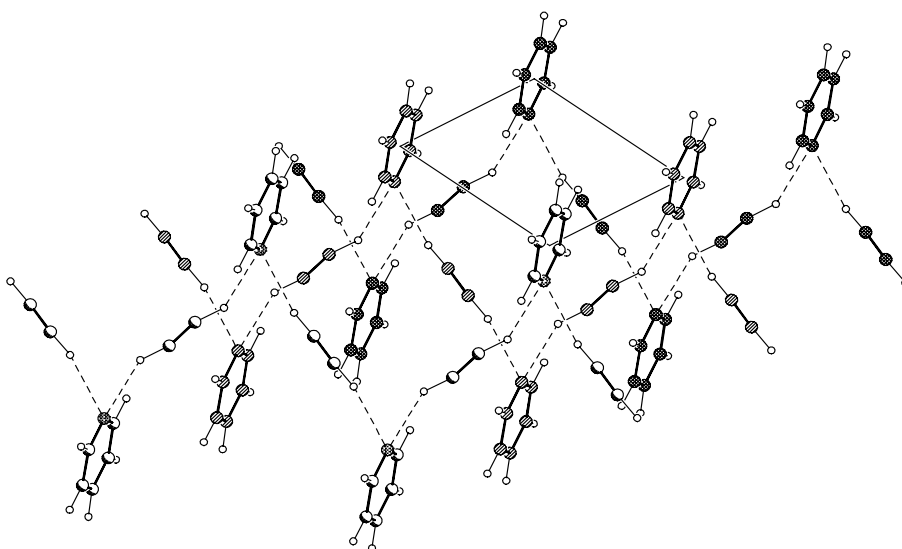


Abbildung 5-19: Kokristall von Ethin mit Pyridin **33**, drei Ketten entsprechend Abbildung 5-18 in $[100]$ nebeneinander.

Durch das translatorische Prinzip des Kettenaufbaus und der Kettenstapelung bleibt zwischen je vier Pyridinmolekülen Platz für ein fünftes. (siehe Abbildung 5-20)

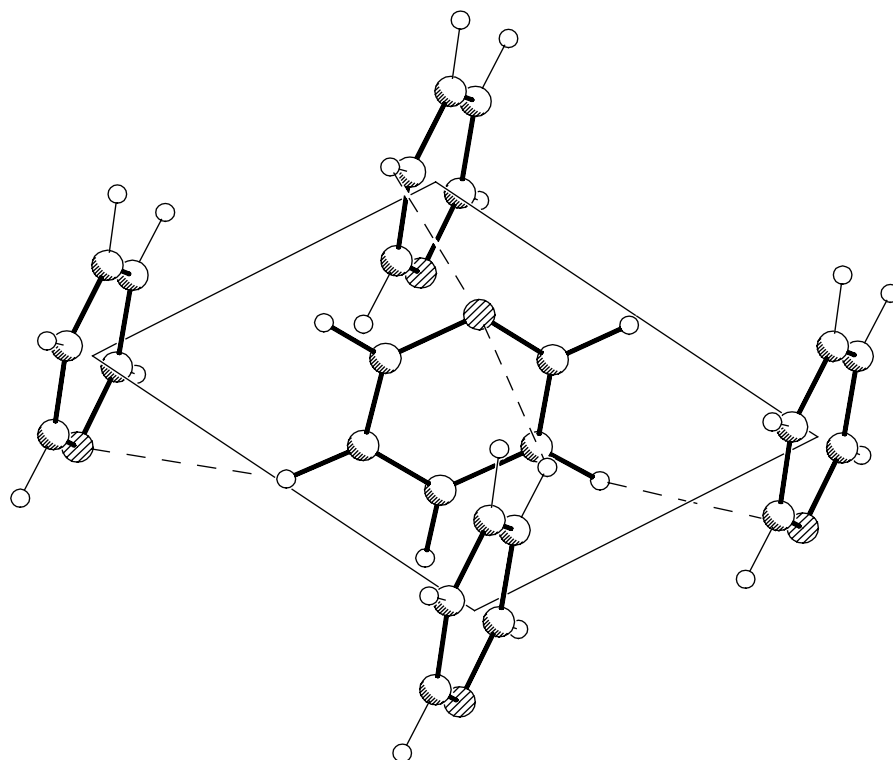


Abbildung 5-20: Kokristall von Ethin mit Pyridin **33**, vier Moleküle entsprechend Abbildung 5-19, dazwischen ein fünftes mit entgegengesetztem Dipolmoment.

Es ist über zweizählige Schraubenachsen mit den umgebenden vier Pyridinmolekülen verbunden, was dazu führt, dass sein Dipol dem der anderen entgegengesetzt ist. Zusätzlich kann jedes in Metaposition befindliche Wasserstoffatom eine schwache Wasserstoffbrückenbindung zum Stickstoffatom des Nachbarn aufbauen, die alternativ auch als C–H \cdots π Wechselwirkung zweier aromatischer Systeme beschrieben werden kann. Der Abstand vom Wasserstoffatom zum Stickstoffatom beträgt $d = 2,990 \text{ \AA}$ ($D = 3,656 \text{ \AA}$; $\theta = 120^\circ$) und $d = 2,946 \text{ \AA}$ ($D = 3,825 \text{ \AA}$; $\theta = 139^\circ$). Die dadurch gebildete Schicht von Pyridinmolekülen in der (001)-Ebene ist in Abbildung 5-21 dargestellt.

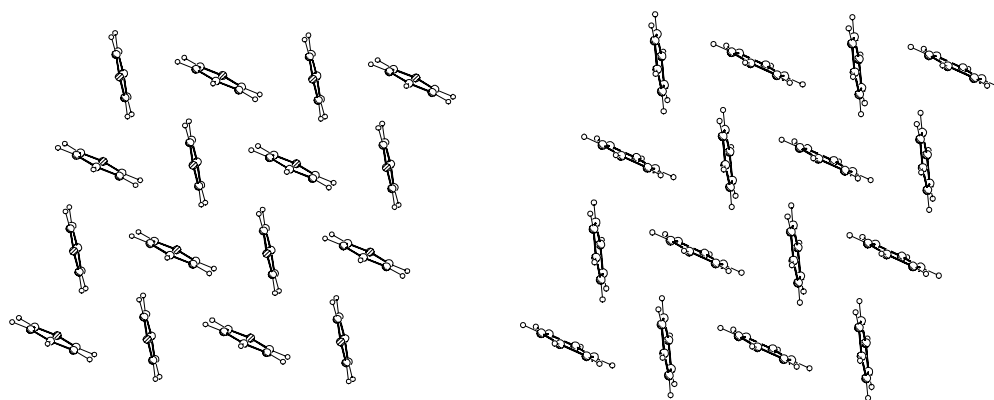
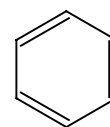


Abbildung 5-21: links: Kokristall von Ethin mit Pyridin **33**, Schicht der Pyridinmoleküle in der (001)-Ebene. rechts: Kristall von Benzol **34**, Hochdruckform [47,48] .

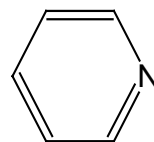
Das fünfte Pyridinmolekül ist wieder Teil einer Kette, deren grundsätzliche Laufrichtung bedingt durch die Schraubenachse jetzt jedoch $[110]$ folgt und die auf der anderen Seite der Pyridinmolekülschicht verläuft. Bei dem sich entwickelnden Netzwerk stellt sich die Frage nach der Dimensionalität neu. Berücksichtigt man nur die Wasserstoffbrücken der Ethinmoleküle, dann folgen eindimensionale Ketten. Werden zusätzlich die $\text{C-H}\cdots\text{N}$ Wechselwirkungen der aromatischen Pyridinwasserstoffatome mit einbezogen, darf ein dreidimensionales Netzwerk konstatiert werden.

Die Schicht der Pyridinmoleküle in der (001)-Ebene ist damit vergleichbar mit der Schicht der Benzolmoleküle in der Hochdruckmodifikation des Benzols **34**.^[47,48] (siehe Abbildung 5-21) Die Geometrie der intermolekularen Wechselwirkung in reinem Pyridin ist davon deutlich verschieden.

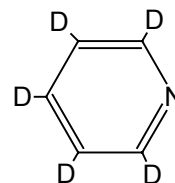


34 (II)
BENZEN03

Von Pyridin sind zwei Modifikationen bekannt. Während sich die α -Form **35** mit der Raumgruppe $Pna2_1$ leicht bildet, konnte die β -Form **36** in $P2_12_12_1$ bisher nur von der perdeutierten Verbindung aus Pentanlösung kristallisiert werden.^[49,50]



35 (α)
PYRDNA01



36 (β)

Die *ortho*-Wasserstoffatome des Pyridins **35** sind in eine Wasserstoffbrückenbindung mit dem Heteroatom einbezogen, so dass sie nicht mehr an den $\text{C-H}\cdots\pi$ -Wechselwirkungen teilnehmen können. Diese sind dementsprechend auf die *meta*- und *para*-Wasserstoffatome des Pyridins verschoben. Eine beispielhafte Darstellung der Umgebung eines Pyridinmoleküls findet sich in Abbildung 5-22.

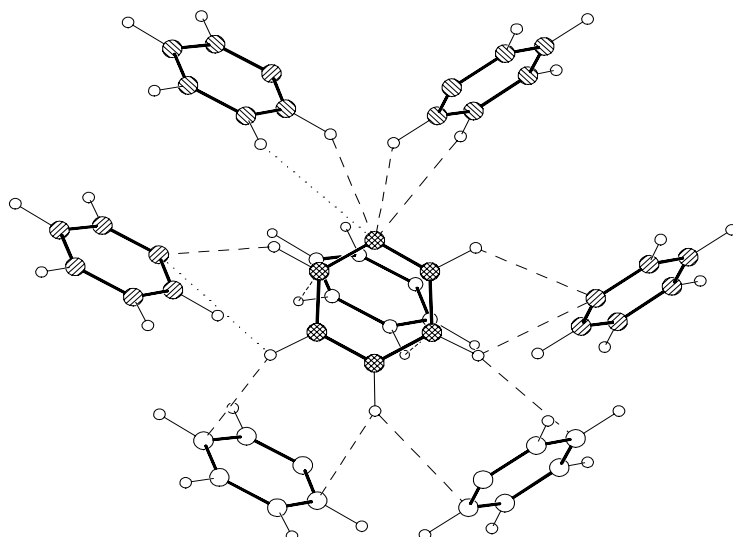


Abbildung 5-22: Kristall von Perdeuteropyridin **36**. Um das zentrale Molekül (Kreuzschraffur) liegen acht weitere. Zwei (Abwärtsschraffur) bilden Wasserstoffbrücken zum Zentralkmolekül, zu zweien (Aufwärtsschraffur) werden diese vom Zentralkmolekül gebildet. Zu zwei weiteren (ohne Schraffur) bestehen C–H \cdots π -Wechselwirkungen, von den letzten Beiden (davon ist nur das hinter dem Zentralkmolekül dargestellt) gehen C–H \cdots π -Wechselwirkungen aus.

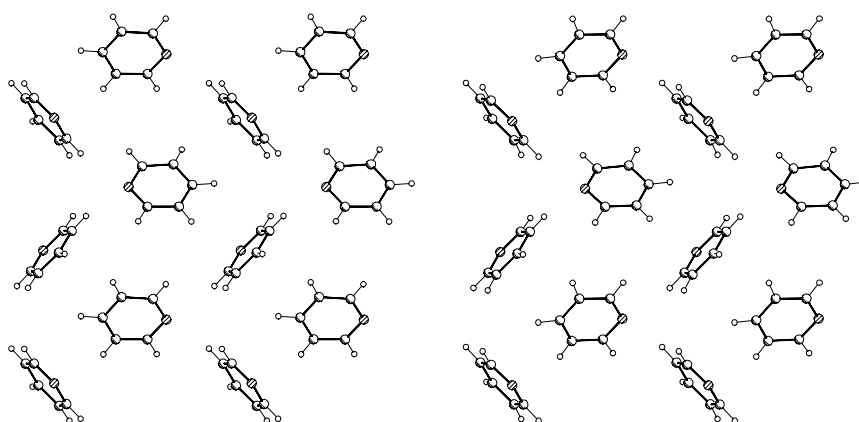


Abbildung 5-23: l: Kristall von Perdeuteropyridin **36** Schicht der (110)-Ebene. r: Kristall von Pyridin **35** Schicht in der (100)-Ebene.

Beide Modifikationen bestehen aus gleichartigen Schichten (siehe Abbildung 5-23). Die Schicht in der (101)-Ebene der β -Form ist aus über Schraubenachsen symmetrieäquivalenten Molekülen aufgebaut, während die Schicht in (400) der α -Form lediglich über Translationssymmetrie der vier Moleküle der asymmetrischen Einheit errichtet ist. Ein weiterer wesentlicher Unterschied ist die Schichtenfolge. Während in der β -Form die Schichten ebenfalls über 2_1 -Achsen verbunden sind, kommt in der α -Form neben der Schraubenachse mit der Diagonalgleitspiegelebene noch eine zweite Symmetrieeoperation zur Funktion, die die Schicht in ihr Inversionsäquivalent umkehrt. Letztlich ist hierin der Verlust der Chiralität aus der chiralen Raumgruppe $P2_12_12_1$ in die nicht-zentrosymmetrische Raumgruppe $Pna2_1$ begründet. (siehe Abbildung 5-24 und Abbildung 5-25)

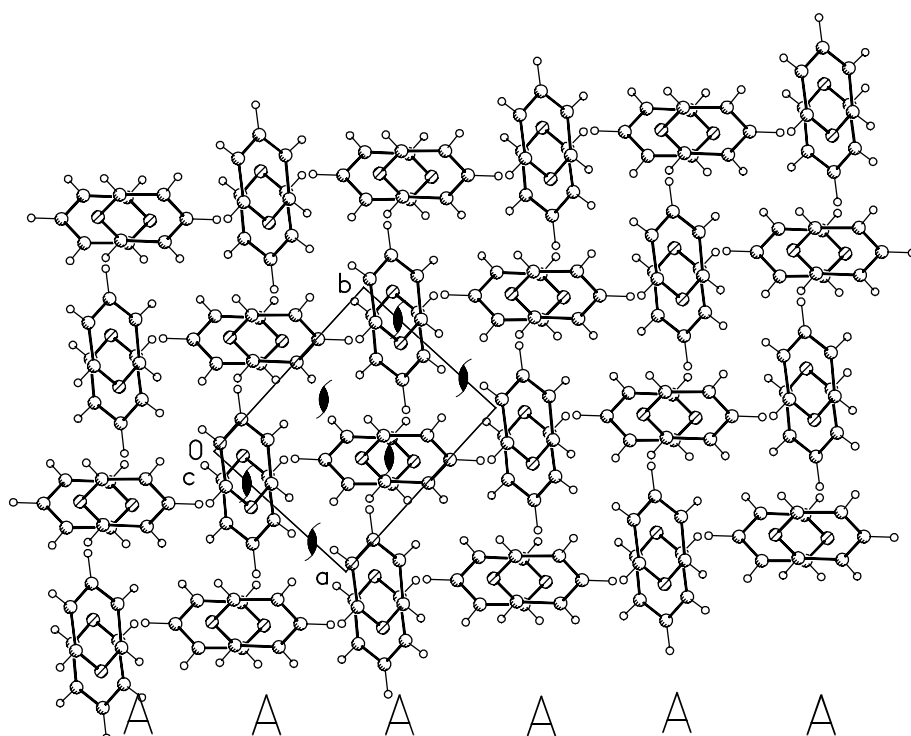


Abbildung 5-24: Kristall von Perdeuteropyridin **36** Blick aus [001] auf die Schichtenfolge in der Packung. Die Folge der Schichten (siehe Abbildung 5-23) ist AAA, die Packung wird durch die zweizähligen Schraubenachsen $\bar{2}$ bestimmt.

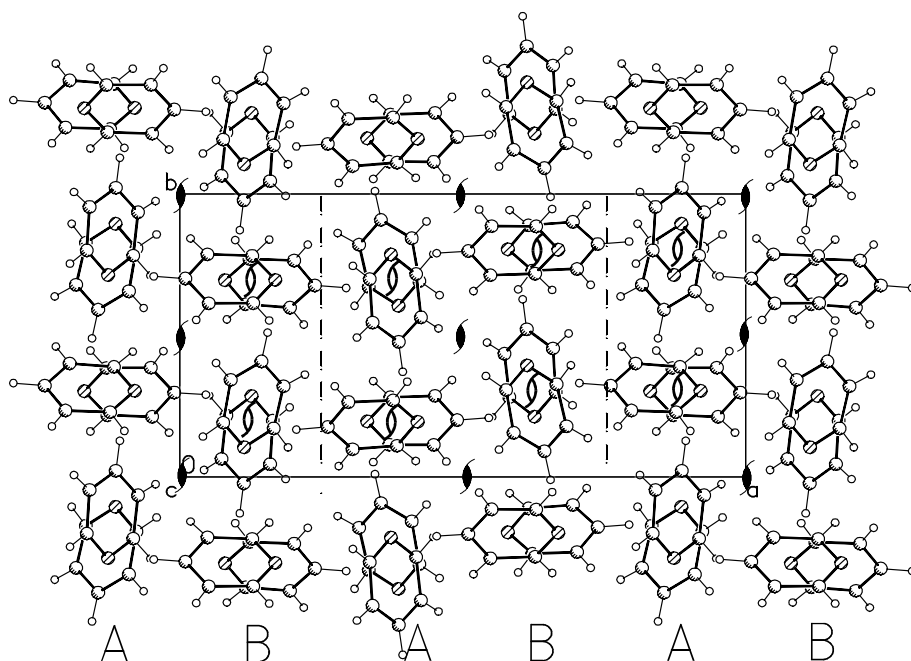
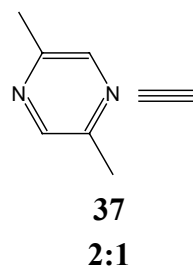


Abbildung 5-25: Kristall von Pyridin **35** Blick aus [001] auf die Schichtenfolge in der Packung. Die Folge der Schichten (siehe Abbildung 5-23) ist ABA, B verhält sich inversionssymmetrisch zu A. Innerhalb der Schicht liegen die vier Moleküle der asymmetrischen Einheit, die über pseudo-Schraubenachsen $\bar{2}$ verwandt sind. Die Packung wird durch die zweizähligen Schraubenachsen $\bar{2}$ und die Gleitspiegelebene bestimmt.

5.5.4 Ethin und Dimethylpyrazin

Ein System, das dem Dioxan analog ist, jedoch Stickstoffakzeptoren aufweist, ist das Pyrazin. Wie der Kokristall von Ethin mit Pyridin **33** zeigt, sind zu aromatischen Stickstoffatomen auch zwei Wasserstoffbrückenbindungen möglich, so dass Pyrazin wie Dioxan auch grundsätzlich fähig sein sollte, zweidimensionale Netzwerke mit Ethin aufzubauen. Der Schmelzpunkt des Pyrazins liegt jedoch bei 327 K.^[51] Damit sind Lösungen von Ethin und Pyrazin experimentell schwer zugänglich. Als Alternative bieten sich niedriger schmelzende, methylsubstituierte Pyrazinderivate an. Ausgewählt wurde das 2,5-Dimethylpyrazin mit einem Schmelzpunkt von 288 K.^[51]

Aus einer Lösung von Ethin in 2,5-Dimethylpyrazin kristallisiert bei 251 K ein Kokristall **37** der Zusammensetzung 1:2 aus. Der Kristall hat die Raumgruppe $P\bar{1}$, mit einem halben Molekül Ethin und zwei halben Molekülen des Pyrazinderivats in der asymmetrischen Einheit. Die Molekülschwerpunkte liegen jeweils auf einem Inversionszentrum.



Eines der Dimethylpyrazinmoleküle bildet zusammen mit dem Ethinmolekül ein eindimensionales, über Wasserstoffbrücken verbundenes Netzwerk, eine Kette, ähnlich wie im Kokristall mit Dioxan. (siehe Abbildung 5-26) Der Abstand von Wasserstoffatom zu Stickstoffatom der Wasserstoffbrückenbindung beträgt $d = 2,261 \text{ \AA}$ ($D = 3,337 \text{ \AA}$; $\theta = 174^\circ$).

Das Ethinmolekül liegt fast in der Ebene des 2,5-Dimethylpyrazins, der Winkel der Achse des Ethinmoleküls zur Ebene misst nur $1,2^\circ$. Allerdings ist es um 10° aus der Achse der beiden Stickstoffatome ausgelenkt. (Bei Dioxan **30** messen entsprechende Winkel 20° und 8° .) Wie im Fall des Kokristalls mit Dioxan **30** ist pro Akzeptoratom nur eine Wasserstoffbrückenbindung vorhanden. Dies führt in beiden Fällen, **30** und **37**, zur Bildung von Ketten trotz der grundsätzlichen Befähigung zur Ausbildung mehrerer Wasserstoffbrücken zu den Akzeptoratom Stickstoff und Sauerstoff, wie in den Kokristallen mit Aceton **28** und mit Pyridin **33** gezeigt.

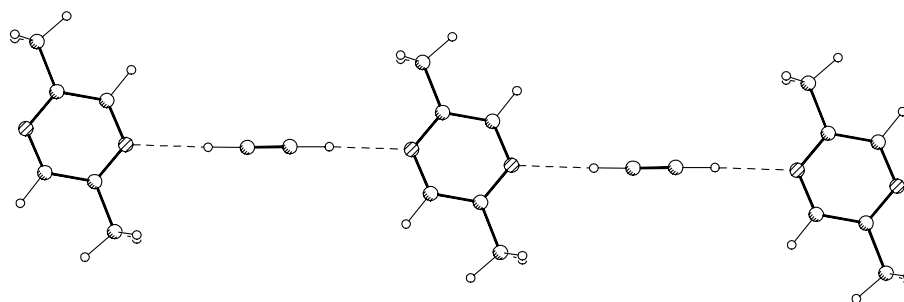


Abbildung 5-26: Kokristall von Ethin mit 2,5-Dimethylpyrazin **37**, Kette in $[1\bar{1}1]$ -Richtung .

Die Laufrichtung der Kette ist $[1\bar{1}1]$. In $[010]$ -Richtung über und unter dem ersten Dimethylpyrazinmolekül liegt im Sinne einer π -Stapelwechselwirkung das zweite. Die Molekülebenen sind um nur 7° gegeneinander verkippt, der kürzeste Abstand zwischen den Molekülen ist $3,337 \text{ \AA}$, was auf eine starke π -Stapelwechselwirkung hindeutet. Die Moleküle können jedoch nicht genau translatorisch übereinander stehen, da der sterische Anspruch der Methylgruppen zu groß für eine effektive π -Stapelwechselwirkung wäre. Deshalb sind die Moleküle um 43° gegeneinander verdreht, wodurch die Methylgruppen einander ausweichen können und die Quadrupolmomente der Moleküle eine elektrostatisch bessere Orientierung zueinander einnehmen. (siehe Abbildung 5-27)

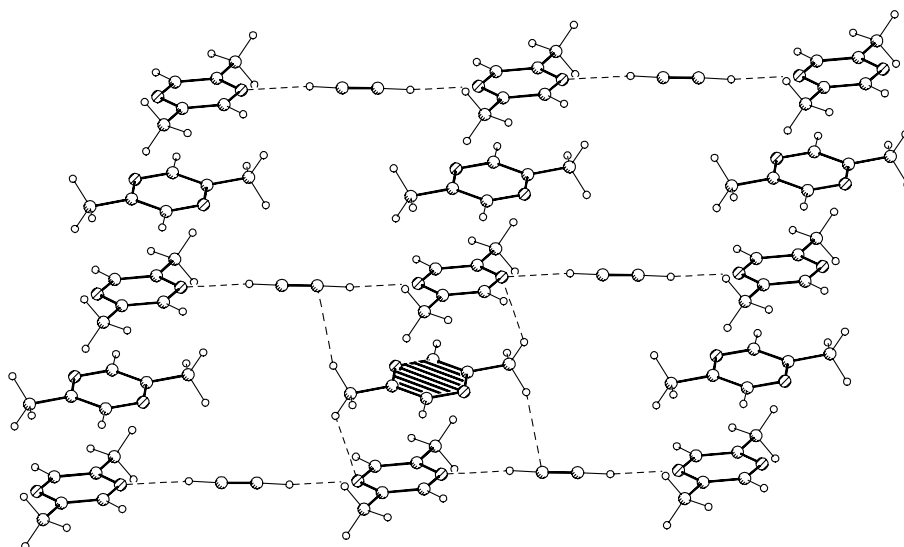


Abbildung 5-27: Kokristall von Ethin mit 2,5-Dimethylpyrazin **37**; Blick auf die $(10\bar{1})$ -Ebene, in $[010]$ -Richtung übereinanderstehende Dimethylpyrazinmoleküle. Die Drehung ermöglicht weitere Wasserstoffbrücken der Protonen, hier exemplarisch gezeigt für das schraffierte Molekül.

Die Drehung hat jedoch auch weitere Folgen. Zunächst verschiebt sich auch die Lage der Stickstoffatome und die Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung zu einem etwaigen zweiten Ethinmolekül wird unmöglich. Dies ist die Ursache für die 1:2 Zusammensetzung des Kokristalls.

Weiter ist durch die Drehung des zweiten Moleküls jede seiner Methylgruppen in je zwei Wasserstoffbrückenbindungen eingebunden. Die erste ist auf das Stickstoffatom des in $[010]$ -Richtung darüberliegenden ersten Dimethylpyrazins gerichtet. Der Abstand vom Wasserstoffatom zum Stickstoffatom beträgt $d = 2,751 \text{ \AA}$ ($D = 3,616 \text{ \AA}$; $\theta = 137^\circ$) am Wasserstoffatom. Die zweite Wasserstoffbrückenbindung ist im Sinne einer $\text{C-H}\cdots\pi$ Wechselwirkung auf das Kohlenstoffatom des Ethinmoleküls gerichtet. Der Abstand vom Wasserstoffatom zum Kohlenstoffatom beträgt $d = 2,714 \text{ \AA}$

($D = 3,739 \text{ \AA}$; $\theta = 158^\circ$) am Wasserstoffatom. Durch diese beiden Wechselwirkungen bildet sich eine Schicht in der $(10\bar{1})$ -Ebene. (siehe Abbildung 5-27)

Ebenfalls durch die Drehung des Moleküls kann dessen Stickstoffatom eine zweizählige Wasserstoffbrückenbindung mit einem aromatischen und einem aliphatischen Wasserstoffatom des Nachbarmoleküls in $[1\bar{2}0]$ -Richtung ausbilden, die für Stickstoffheterozyklen mit Methylsubstituenten typisch ist.^[52]

Der Abstand vom aromatischen Wasserstoffatom zum Stickstoffatom beträgt $d = 2,554 \text{ \AA}$ ($D = 3,544 \text{ \AA}$; $\theta = 152^\circ$) und vom aliphatischen $d = 2,965 \text{ \AA}$ ($D = 3,906 \text{ \AA}$; $\theta = 146^\circ$). Diese Wechselwirkung zusammen mit der Wasserstoffbrückenbindung des Ethinmoleküls bindet alle drei Moleküle der asymmetrischen Einheit in ein zweidimensionales Netzwerk in der (121) -Ebene. (siehe Abbildung 5-28)

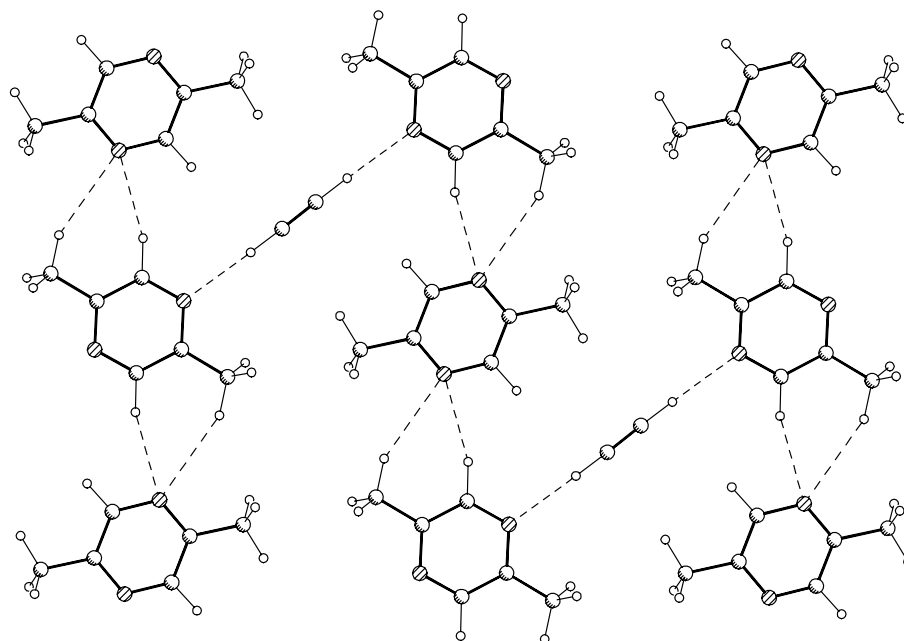


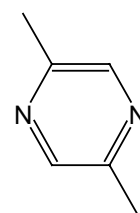
Abbildung 5-28: Kokristall von Ethin mit 2,5-Dimethylpyrazin **37**. Blick auf die (121) -Ebene, in der neben den Wasserstoffbrückenbindung des Ethins auch die zweizähligen Wasserstoffbrücken des Dimethylpyrazins liegen.

Es ist bemerkenswert, dass im Kokristall von Ethin mit 2,5-Dimethylpyrazin die Stickstoffatome in zwei verschiedenen chemischen Umgebungen vorliegen. Das erste Molekül bildet in direkter und erwarteter Analogie zum Dioxan Ketten mit dem Ethinmolekül über $C-H \cdots N$ Wasserstoffbrücken. Das zweite ist nicht in diesem Sinn in Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Ethin eingebunden, kann aber eine für die Verbindungsklasse typische zweizählige Wechselwirkungen eingehen.

Insbesondere bei der Betrachtung der (121)-Ebene erscheint auch ein 1:1 Kokristall möglich, in dem das azidere Ethin zu jedem Molekül 2,5-Dimethylpyrazin eine Wasserstoffbrücke aufbaut. Tatsächlich waren aber zahlreiche Versuche, bei verschiedenen Temperaturen und Mischungsverhältnissen einen Kokristall der Zusammensetzung 1:1 zu erhalten, nicht erfolgreich. Es konnte jedoch ein neues Polymorph, die β -Form der reinen Verbindung, erhalten werden.

Die reinen Formen des 2,5-Dimethylpyrazins

Die bekannte α -Form des 2,5-Dimethylpyrazins **38** kristallisiert bei 288 K in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit einem halben Molekül in der asymmetrischen Einheit.^[46,52] Durch die typische zweizählige Wechselwirkung des Stickstoffatoms mit dem aromatischen und aliphatischen Wasserstoffatom entsteht ein zweidimensionales, gewelltes Netzwerk in der $(\bar{2}02)$ -Ebene. (siehe Abbildung 5-29)



38 (α)

Der Abstand vom aromatischen Wasserstoffatom zum Stickstoffatom beträgt dabei $d = 2,587 \text{ \AA}$ ($D = 3,605 \text{ \AA}$; $\theta = 157^\circ$), der des aliphatischen $d = 2,828 \text{ \AA}$ ($D = 3,825 \text{ \AA}$; $\theta = 153^\circ$). Hier sind diese Wasserstoffbrücken so angeordnet, dass sie das Stickstoffatom umfassen und ihre Ebene einen Winkel von 86° zur Ebene des Pyrazinmoleküls bildet. Damit verbieten sich in der Folge π -Stapelwechselwirkungen. Statt einer π -Stapelwechselwirkung existieren Wechselwirkungen eines Methylwasserstoffs mit dem π -System des Pyrazins. Der Abstand zur Ebene des aromatischen Ringes beträgt $d_\perp = 2,80 \text{ \AA}$. Die Dichte der Packung ist $1,209 \text{ g cm}^{-3}$.

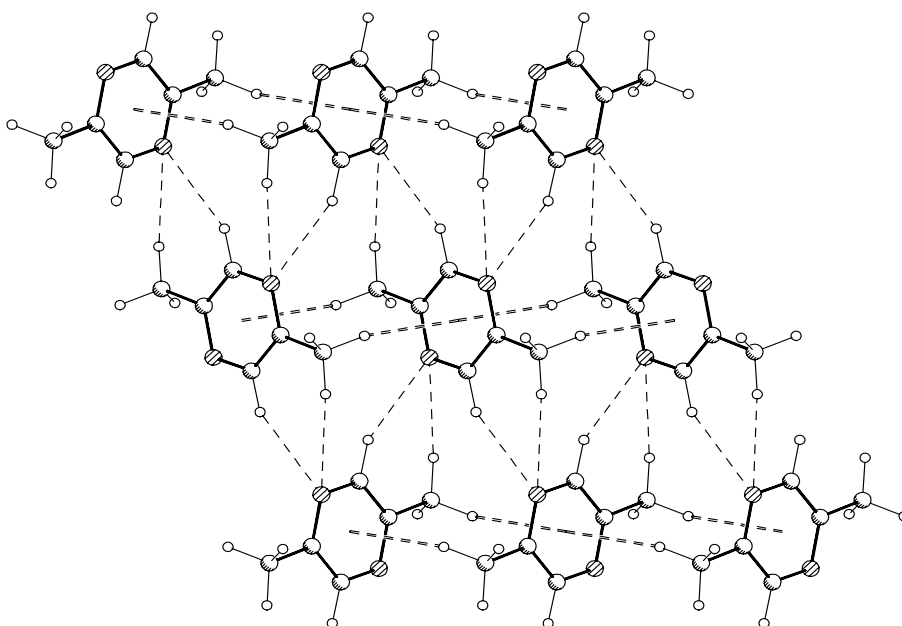


Abbildung 5-29: 2,5-Dimethylpyrazin **38**, Blick auf die $(\bar{2}02)$ -Ebene.

Die β -Form **39** kristallisiert unter Ethingasdruck bei 255 K in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Die Moleküle bilden nahezu plane Schichten in $\{002\}$ und $\{004\}$, in denen jedes Molekül von sechs weiteren umgeben ist. (siehe Abbildung 5-30 a und c) Die Methylgruppen stehen mit einem Abstand der Kohlenstoffatome von 3,517 Å bzw. 3,557 Å im van der Waals-Kontakt zueinander. Die Methylgruppen sind zudem um 60° so gegeneinander gedreht, dass die Wasserstoffatome ineinander greifen.

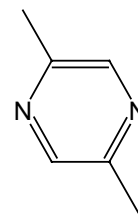
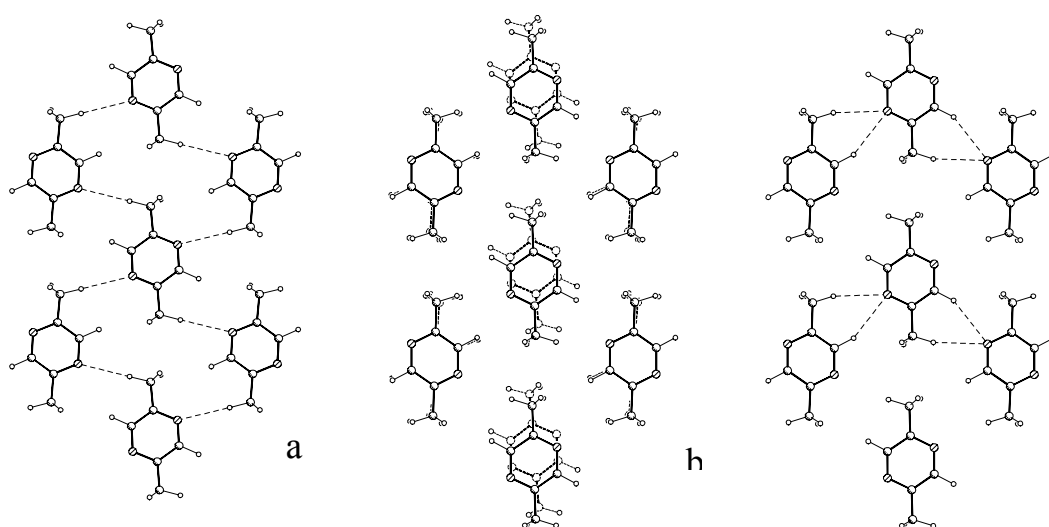
**39 (β)**

Abbildung 5-30: β -Phase des 2,5-Dimethylpyrazins **39**, a: erste Schicht und c: zweite Schicht abwechselnd in der $\{004\}$ -Ebene. In b ist die Überlagerung dargestellt, die zeigt, dass die Schichten sehr ähnlich sind, lediglich die Moleküle der mittleren Spalte sind verschoben, was zu einer Verzerrung der Wasserstoffbrücken führt.

Die weiteren vier Moleküle sind so um das Zentrale verteilt, dass sich in der Ebene zu jedem Stickstoffatom jeweils eine der zweizähligen Wasserstoffbrücken ausbilden kann. Die Übersicht in der Tabelle 5-1 zeigt, dass es in diesem Fall besonders die aliphatischen Wasserstoffatome sind, die kurze Wasserstoffbrücken ausbilden. Weiterhin sind die Wasserstoffatome der Methylgruppen auch in Wasserstoffbrücken zu den Stickstoffatomen der darunter und darüberliegenden Ebenen eingebunden.

Die beiden Ebenen unterscheiden sich nur wenig voneinander. Dies wird deutlich in der Abbildung 5-30b, in der jeweils fünf Moleküle der beiden Ebenen übereinandergesetzt sind. Eines der zentralen Moleküle (durchgezogene Linie) zeigt dabei eine Verschiebung aus dem geometrischen Zentrum, die zu unterschiedlichen Längen der vergleichbaren Wasserstoffbrü-

cken führt. Eine zusätzliche leichte Verkipfung der zentralen Moleküle gegeneinander um 10° ist in dieser Projektion nicht dargestellt.

Dieser Befund steht im Gegensatz zu Untersuchungen einer Reihe von methylsubstituierten Pyrazinderivaten.^[46,52] Hierbei wurde gefunden, dass die aromatischen Wasserstoffatome bevorzugt zu den Stickstoffatomen Wasserstoffbrücken ausbilden, während die schwächeren, aliphatischen Wasserstoffatome in der Konkurrenzsituation entweder nur C–H $\cdots\pi$ Wechselwirkungen ausbilden können oder lediglich bei einem Mangel an aromatischen Wasserstoffatomen in den mehrfach methylierten Derivaten Wasserstoffbrücken zum Stickstoffatom formen.

Tabelle 5-1 : Winkel und Abstände der Wasserstoffbrückenbindungen in β -Dimethylpyrazin **39**.

Atom (H)	Atom (N)	$D (H\cdots N) / \text{\AA}$	C	C–H \cdots N / $^\circ$
Schicht 1				
H(12)	N(12)	3,2791	C(12)	145,25
H(14)	N(11)	3,3174	C(14)	143,29
H(15C)	N(12)	2,6836	C(15)	176,60
H(16C)	N(11)	2,6658	C(16)	178,95
Schicht 2				
H(22)	N(21)	2,7547	C(22)	154,83
H(24)	N(22)	3,7545	C(24)	143,82
H(25C)	N(21)	2,6992	C(25)	163,34
H(26C)	N(22)	2,9807	C(26)	168,89
Zwischen den Schichten				
H(15A)	N(21)	2,9276	C(15)	129,83
H(15B)	N(22)	3,2262	C(15)	167,50
H(16A)	N(22)	2,7943	C(16)	162,31
H(16B)	N(22)	3,3001	C(16)	119,20
H(25A)	N(11)	3,2789	C(25)	114,95
H(25B)	N(12)	3,0535	C(25)	124,63
H(26A)	N(11)	3,0119	C(26)	164,99
H(26B)	N(12)	2,8326	C(26)	157,67

Die Dichte der β -Phase liegt mit $1,178 \text{ g cm}^{-3}$ unter der Dichte der α -Phase, so dass die β -Phase keine Hochdruckphase darstellt. Bemerkenswert ist, dass die Ebenen der β -Form gewisse Ähnlichkeit mit der (121)-Ebene des Kokristalls aufweisen. (vergleiche Abbildung 5-30 und Abbildung 5-28) In dieser Hinsicht könnte die β -Form auf der (121)-Ebene des Kokristalls aufgewachsen sein. Einen Hinweis auf das Ebenenwachstum gibt die Beobachtung, dass während des Kristallwachstums für dünne Schichten typische Interferenzerscheinungen beobachtet wurden.

Vergleicht man hinsichtlich der Wasserstoffbrücken den Kokristall mit den reinen Phasen, so zeigt sich, dass die Wasserstoffatome des Ethins bevor-

zugt vor den aromatischen Wasserstoffatomen zu Brückenbindungen herangezogen werden und eine deutlich kürzere und damit in der Regel stärkere Wasserstoffbrückenbindung eingehen. Auf der anderen Seite zeigt die zweizählige gemischt aromatisch-aliphatische Wasserstoffbrücke zum Stickstoffatom eine bemerkenswerte Robustheit.

5.5.5 Ethin und 2,5-Dimethylpyridin

Die besondere Konkurrenzsituation der aliphatischen, aromatischen und Ethin-Wasserstoffatome kann noch verschärft werden, wenn die Anzahl der Stickstoffakzeptoren verringert wird, während gleichzeitig die doppelte Methylsubstitution beibehalten wird. Die Packung des 2,5-Dimethylpyridins kann dann der Vorgabe des Pyridins folgen oder der des 2,5-Dimethylpyrazins.

Dimethylpyridin

Das reine 2,5-Dimethylpyridin **40** kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei halben Molekülen in der asymmetrischen Einheit.^[46] Die Molekülmittelpunkte liegen auf dem Inversionszentrum, was zu einer Fehlordnung der Stickstoffatome mit den aromatischen CH Gruppen im Verfeinerungsmodell führt. Im Kristall liegen Ketten in $[211]$ -Richtung entlang der C–H \cdots N Brücken vor ($d=2,55\text{Å}$; $D=3,55\text{Å}$; $\theta=154^\circ$ und $d=2,54\text{Å}$; $D=3,55\text{Å}$; $\theta=157^\circ$).

Die $(20\bar{4})$ -Ebene, die dabei gebildet wird, erinnert sehr an die $\{004\}$ -Ebenen der β -Phase des 2,5-Dimethylpyrazins, zumal durch die Fehlordnung die Ähnlichkeit der Moleküle noch größer wird. Dementsprechend können auch die jeweils zweiten Wasserstoffbrücken der zweizähligen Wechselwirkung

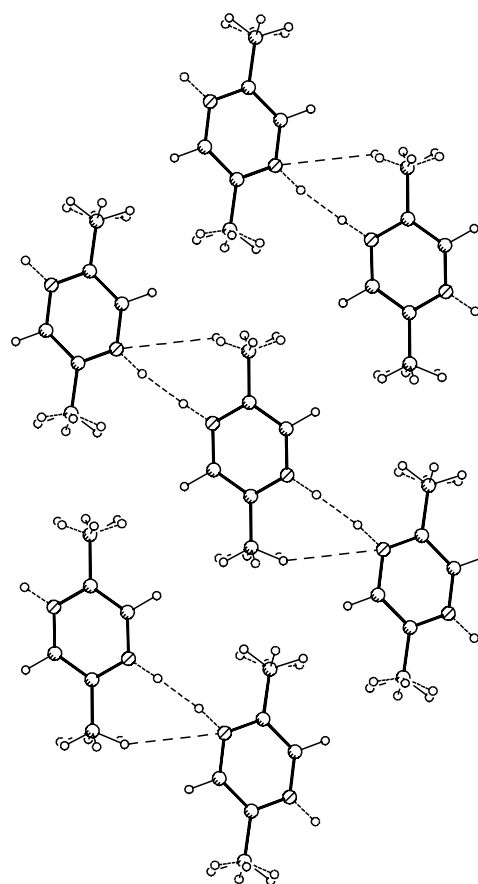
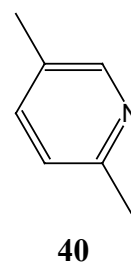


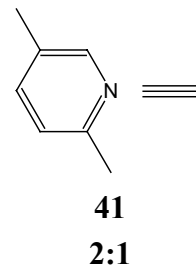
Abbildung 5-31: Kristall des reinen 2,5-Dimethylpyridins **40**. Blick auf die $(20\bar{4})$ -Ebene, Ketten in $[211]$. Das Molekül ist fehlgeordnet, beide Positionen der Fehlordnung sind dargestellt.

identifiziert werden ($d = 2,968 \text{ \AA}$; $D = 3,933 \text{ \AA}$; $\theta = 149^\circ$ und $d = 3,416 \text{ \AA}$; $D = 4,261 \text{ \AA}$; $\theta = 136^\circ$). (siehe Abbildung 5-31)

Allerdings ist die Ähnlichkeit begrenzt, da im Pyridinderivat die Moleküle deutlich aus dieser Ebene herausgedreht sind und weitere C–H $\cdots\pi$ Wechselwirkungen des aromatischen Protons ($d_\perp = 2,72 \text{ \AA}$) und des aliphatischen Protons ($d_\perp = 2,82 \text{ \AA}$) mit dem aromatischen System des Pyridins eingehen.

Ethin und Dimethylpyridin

Die Zucht eines Kristalls aus der Lösung von Ethin in 2,5-Dimethylpyridin gelingt nur schwer. Der Schmelzbereich des polykristallinen Materials ist sehr breit und es lässt sich nur langsam in einen Einkristall transformieren. Die besten Zuchtergebnisse wurden erhalten, indem die Intensität des Zuchtlasers sehr langsam gesenkt wurde. Haben sich zunächst eine überschaubare Anzahl von Kristallen gebildet, könnten einzelne mit dem Laser wieder aufgeschmolzen werden.



In dem Kristall **41** der Raumgruppe $P2_1/c$ liegt ein Molekül des 2,5-Dimethylpyridins und ein halbes Molekül Ethin vor, letzteres mit dem Molekülschwerpunkt auf einem Inversionszentrum.

Wie erwartet bildet das Ethin eine Wasserstoffbrückenbindung zum Stickstoff aus ($d = 2,223 \text{ \AA}$; $D = 3,261 \text{ \AA}$; $\theta = 160^\circ$). Allerdings entsteht keine Kette wie im Fall des Pyridins, stattdessen finden sich supramolekulare 2:1 Addukte, ähnlich wie im Fall des α -Acetons. Allerdings ist die Geometrie der Wasserstoffbrücke der im Pyridin ähnlich. Die Achse der Doppelbindung steht 25° über der Ebene des Dimethylpyridins (dort $43^\circ/-28^\circ$) und ist um 21° gegenüber der Molekülhalbierenden versetzt (dort $1^\circ/12^\circ$). Praktisch besetzt das Ethin die eine Seite des Dimethylpyridins genauso wie im Kokristall des Pyridins **33** (siehe Abbildung 5-32, vergl. Abbildung 5-17).

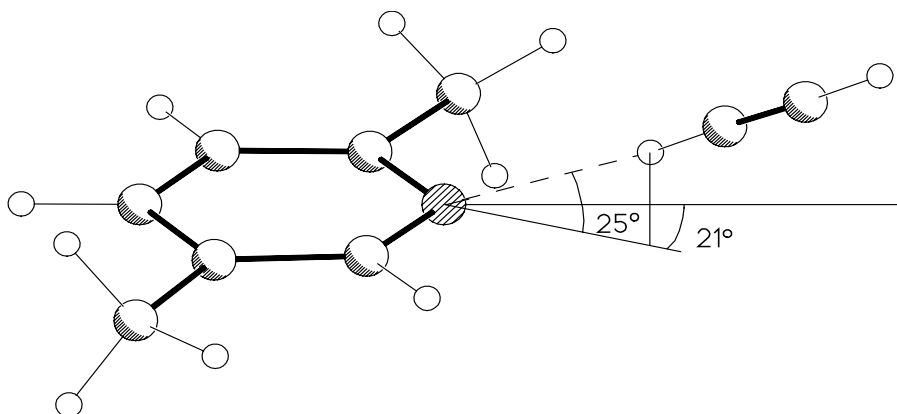


Abbildung 5-32: Kokristall von Ethin mit 2,5-Dimethylpyridin **41**, zur Bestimmung der Winkel, vergleiche Abbildung 5-17.

Die andere Seite des Stickstoffatoms wird durch eine C–H···N Wechselwirkung des aromatischen Protons in *para*-Stellung ($d = 2,693 \text{ \AA}$; $D = 3,671 \text{ \AA}$; $\theta = 151^\circ$) besetzt. Hierdurch entsteht in [010]-Richtung entlang der Schraubenachse eine Kette. (siehe Abbildung 5-33 a)

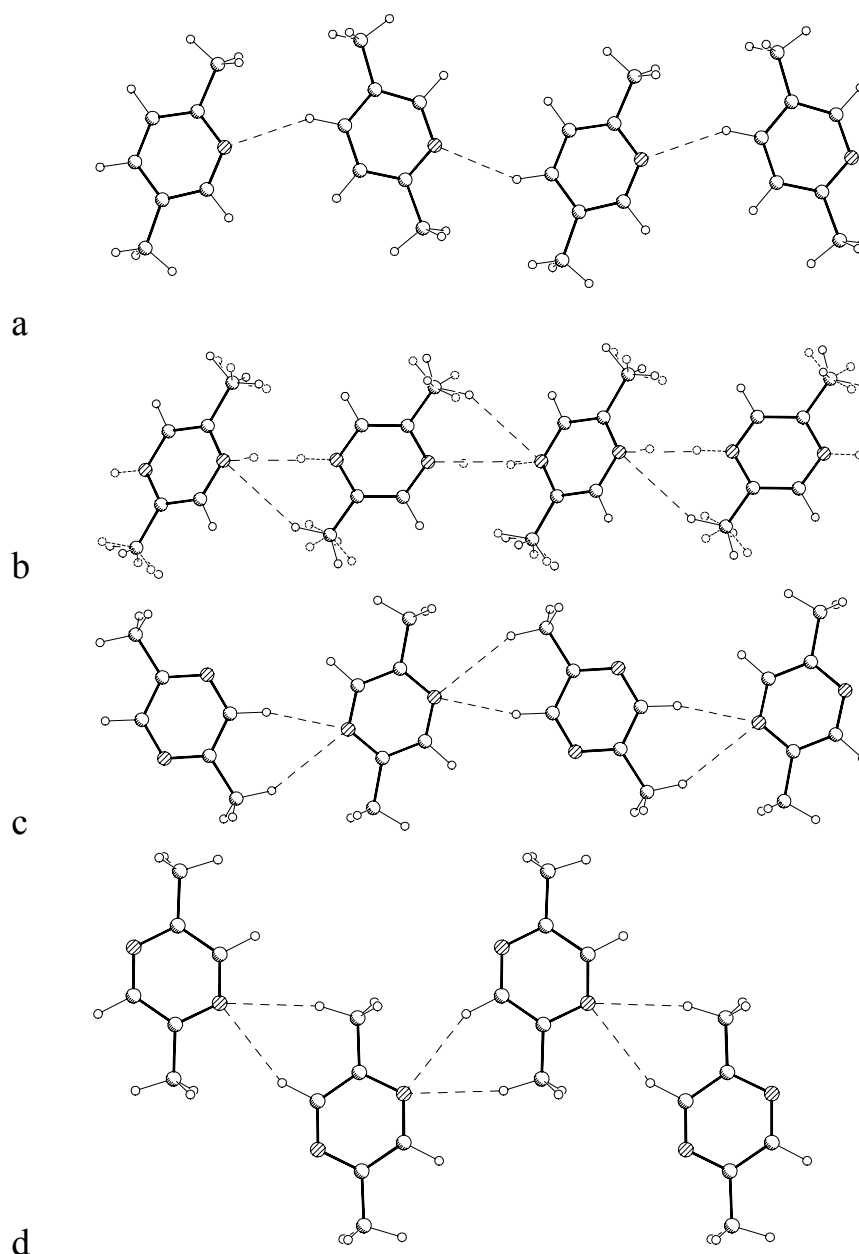


Abbildung 5-33: Zum Vergleich der Kettenmotive in den Packungen von a: Ethin mit 2,5-Dimethylpyridin **41**, b: fehlgeordnetem 2,5-Dimethylpyridin **40** und c: Ethin mit 2,5-Dimethylpyrazin **37** d: β -Dimethylpyrazin **39**.

Diese Wechselwirkung kann mit der Bildung der Kette in [211]-Richtung im reinen Dimethylpyridin $d = 2,55 \text{ \AA}$ und der Kette in $[1\bar{2}0]$ -Richtung im Dimethylpyrazin-Ethin Kokristall $d = 2,55 \text{ \AA}$ verglichen werden. Tatsächlich ist der Abstand etwas weiter. Der bedeutendste Unterschied ist jedoch,

dass eben keine zweizählige Wasserstoffbrücke zusammen mit einem Methylwasserstoffatom aufgebaut wird (siehe Abbildung 5-33 b bis d).

Diese beiden Wechselwirkungen zusammen formen ein zweidimensionales Netzwerk in der $(\bar{1}02)$ -Ebene, das aber noch große Maschen aufweist. (siehe Abbildung 5-34) In die Maschen sind über Translation in $[100]$ - und $[\bar{1}00]$ -Richtung auf beiden Seiten weitere dieser zweidimensionalen Netzwerke gestapelt.

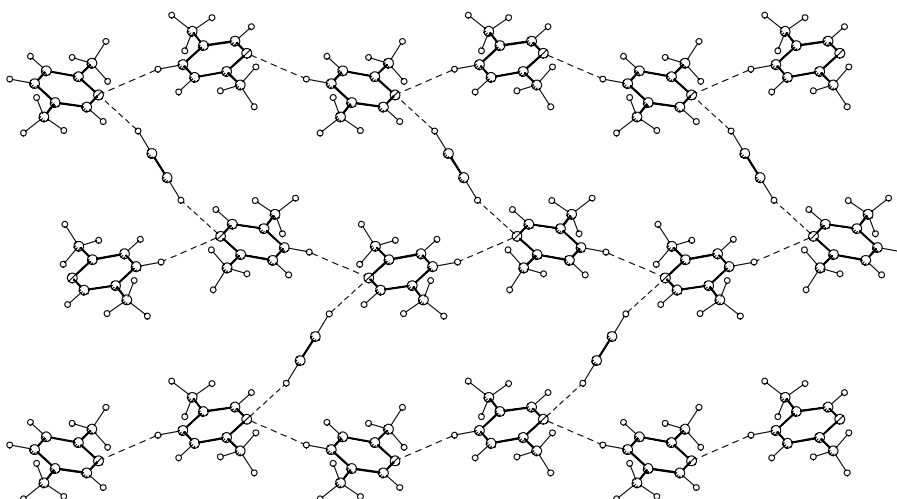


Abbildung 5-34: Kokristall von Ethin und 2,5-Dimethylpyridin **41**, Netzwerk in der $(\bar{1}02)$ -Ebene.

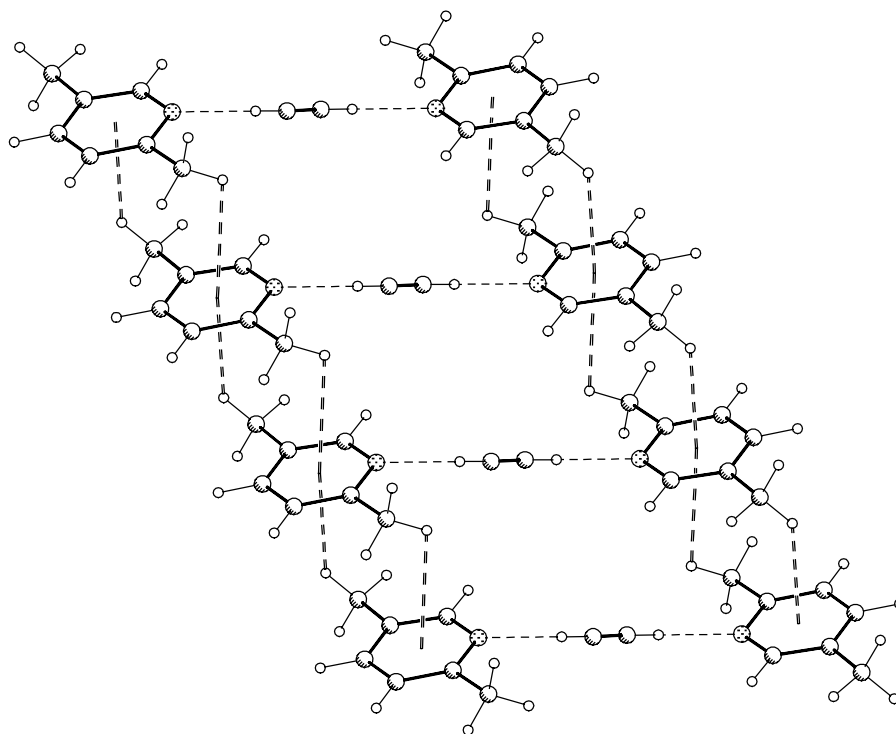


Abbildung 5-35: Kokristall von Ethin mit 2,5-Dimethylpyridin **41**, C-H \cdots π -Wechselwirkungen.

Zwischen ihnen bestehen Wechselwirkungen der aliphatischen Wasserstoffatome mit den π -System der benachbarten Pyridinringe ($d_{\perp} = 2,72 \text{ \AA}$;

$d_{\perp} = 2,98 \text{ \AA}$). (siehe Abbildung 5-35) Diese Art der $\text{C-H}\cdots\pi$ Wechselwirkung ist aus der Packung des Dimethylpyridins und des α -Dimethylpyrazins bekannt.

In der Summe zeigt sich, dass im Kokristall von 2,5-Dimethylpyridin mit Ethin die Wasserstoffbrückenbindung des Ethins ähnlich der im Kokristall des unsubstituierten Pyridins ist. Die in methylysubstituierten Stickstoffheterozyklen sonst robuste zweizählige Wasserstoffbrückenbindung von aromatischem und aliphatischem Wasserstoffatom kann sich nicht bilden.

Der Grund hierfür liegt zum einen darin, dass die beiden Wasserstoffatome das Stickstoffatom nicht wie im α -Dimethylpyrazin umfassen können, da eine Seite des Stickstoffatoms von der stärkeren Wasserstoffbrückenbindung Ethin blockiert wird.

Zum anderen beschränkt die Ethin \cdots Dimethylpyridin Wasserstoffbrücke die Beweglichkeit des Moleküls auch im Hinblick auf andere Wechselwirkungen, die möglich wären. So können andere dimethylsubstituierte Stickstoffheterozyklen im Kokristall mit Ethin oder im Kristall der reinen Verbindung durchaus ebene, zweizählige Wasserstoffbrücken ausbauen (siehe Abbildung 5-33). Dies wird aus dem Netzwerk dieser beiden Wasserstoffbrückenbindungen in der (102)-Ebene deutlich. (siehe Abbildung 5-36)

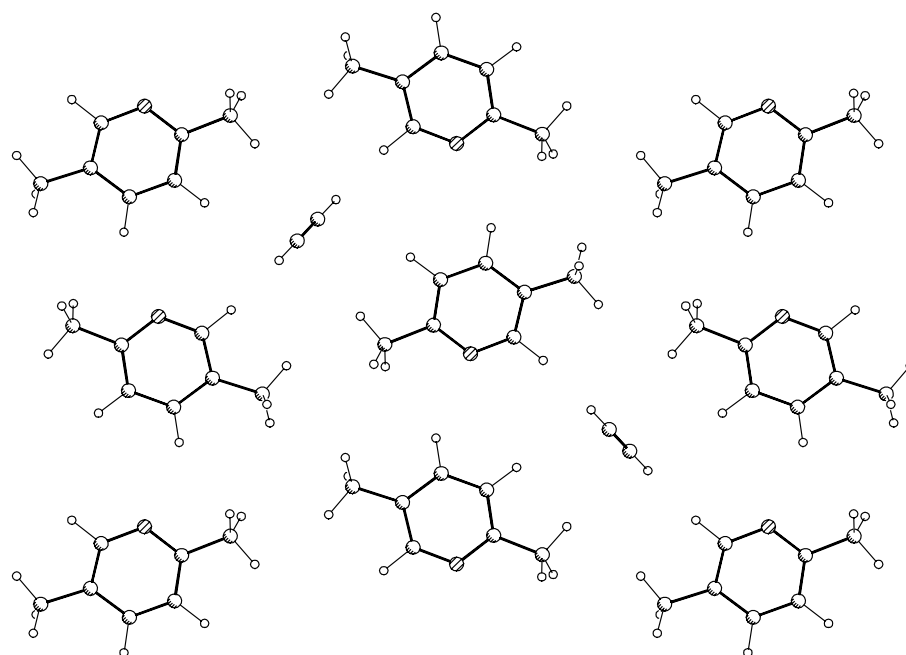


Abbildung 5-36: Kokristall aus Ethin und 2,5-Dimethylpyridin **41**,
Blick auf die (102)-Ebene, vergleiche Abbildung 5-28.

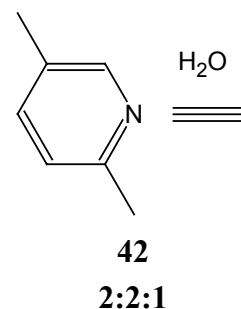
Im Vergleich zu der (121)-Ebene des Kokristalls mit 2,5-Dimethylpyrazin **37** (Abbildung 5-28) ist das 2,5-Dimethylpyridin hier verdreht und kann nur eine einfache $\text{C-H}\cdots\text{N}$ Wasserstoffbrückenbindung eingehen. Würde man das zentrale Molekül in $[001]$ -Richtung nach links

verschieben, würde zwar die zweizählige Wechselwirkung ermöglicht werden, gleichzeitig aber die Entfernung zum Ethin vergrößert werden.

Derartige Abhängigkeiten der intermolekularen Wechselwirkungen an einem Molekül sind im Kokristall des Pyrazinderivats nicht gegeben, da hier bei doppelter Stickstoffakzeptorzahl ein Molekül nur Wasserstoffbrücken des Ethins empfängt und das andere nur die zweizähligen Wasserstoffbrücken des aromatischen und aliphatischen Protons.

Ethin und Dimethylpyridin Hydrat

2,5-Dimethylpyridin ist als hygroskopisch bekannt.^[53] Da bei der Probenpräparation keine wasserfreien Edukte verwendet wurden, konnte *concomitent* neben dem 1:2 Kokristall von Ethin mit 2,5-Dimethylpyridin auch ein 1:2 Kokristall-Dihydrat **42** gefunden werden. Das Dihydrat kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei Molekülen des Pyridinderivats, einem Molekül Ethin und zwei Wassermolekülen in der asymmetrischen Einheit. Der erhaltene Kristall ist verzwillingt mit einem Zwillingsgesetz der Form:



$$W = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}$$

Die Wassermoleküle bilden eine Kette über O–H···O Wechselwirkungen mit $d = 1,874 \text{ \AA}$ ($D = 2,827 \text{ \AA}$; $\theta = 163^\circ$) und $d = 1,954 \text{ \AA}$ ($D = 2,919 \text{ \AA}$; $\theta = 166^\circ$) in $[001]$ -Richtung. An dieser Kette in $[010]$ - und $[0\bar{1}0]$ -Richtung hängen die Dimethylpyridinmoleküle über O–H···N Wasserstoffbrückenbindungen $d = 1,954 \text{ \AA}$ ($D = 2,931 \text{ \AA}$; $\theta = 172^\circ$) und $d = 1,953 \text{ \AA}$ ($D = 2,936 \text{ \AA}$; $\theta = 177^\circ$). (siehe Abbildung 5-37) Die Wasserstoffatome stehen erwartungsgemäß lediglich 4° über der Ebene des jeweiligen aromatischen Ringes und nur 5° aus der Richtung des *Lonepairs* am Stickstoffatom.

Damit verbleiben orthogonal zu diesen starken Wasserstoffbrücken Möglichkeiten zu weiteren Wechselwirkungen der 2,5-Dimethylpyridinmoleküle. Diese werden auf verschiedenen Molekülseiten jeweils von aromatischen oder aliphatischen Wasserstoffatomen des Dimethylpyridins wahrgenommen. Die Moleküle liegen in der (010) -Ebene in der grundsätzlichen Anordnung eines Fischgrätmusters und die *ortho*- und *meta*-ständigen aromatischen Wasserstoffatome können eine C–H···N Bildung zu den benachbarten Ringen aufbauen mit den Abständen $d = 2,794 \text{ \AA}$ ($D = 3,708 \text{ \AA}$; $\theta = 142^\circ$) und $d = 2,708 \text{ \AA}$ ($D = 3,617 \text{ \AA}$; $\theta = 142^\circ$).

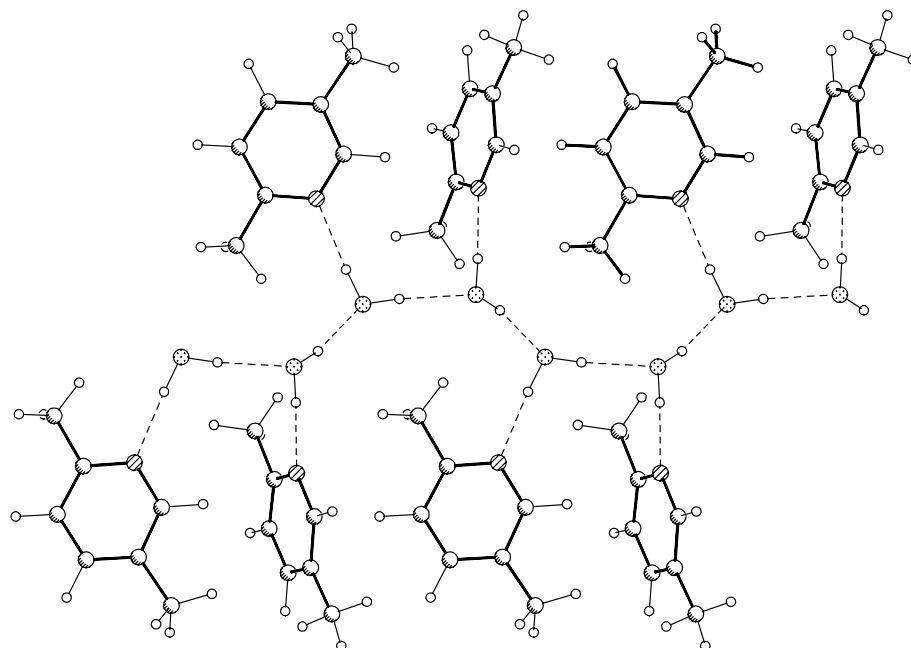


Abbildung 5-37: Kokristall von Ethin mit 2,5-Dimethylpyridin Dihydrat **42**, Kette der Wassermoleküle entlang [011].

Die Lage der Dimethylpyridinmoleküle in der (010)-Ebene ist ähnlich der Lage der Pyridinmoleküle im Kokristall von Ethin mit Pyridin **33**, zumal auch keine zweizählige Wasserstoffbrückenbindung identifiziert werden konnte. Allerdings bildet sich im Dihydrat keine Kette, sondern einen Ring aus vier Molekülen. (siehe Abbildung 5-38 vergleiche Abbildung 5-21)

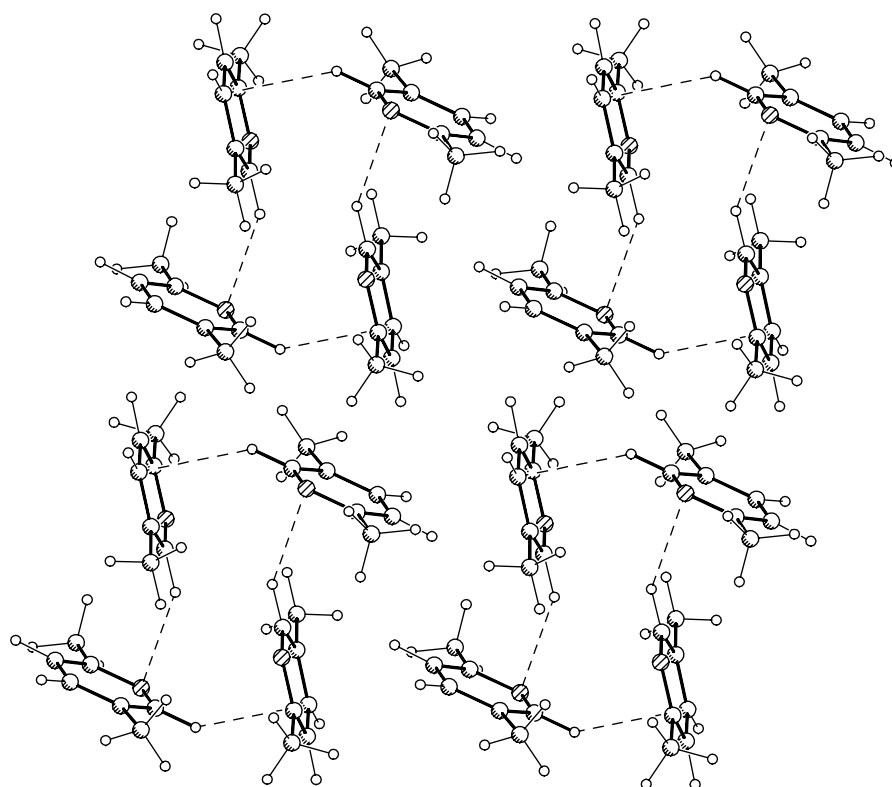


Abbildung 5-38: Kokristall von Ethin mit 2,5-Dimethylpyridin Dihydrat **42**, Ringe in der (010)-Ebene.

Jedes Wassermolekül hat zwei Donor- und zwei Akzeptorstellen für Wasserstoffbrückenbindungen. Es kann also mit sich selbst, z.B. in Eis, sehr gute Netzwerke bilden. Im Dihydrat des Kokristalls wird jeweils eine Donorfunktionalität jeden Wassermoleküls verwendet um eine Brücke zu dem stärksten Akzeptor, dem Stickstoffatom des Pyridinringes, aufzubauen.^[54] Der nächststärkere Akzeptor ist das eigene Sauerstoffatom, wodurch eine Kette gebildet wird. Damit verbleibt an jedem Wassermolekül eine Akzeptorstelle, die vom Ethin besetzt wird.

Durch die beiden Wasserstoffbrückenbindungen des Ethins werden die Ketten der Wassermoleküle zu einem zweidimensionalen Netz in der (010)-Ebene verknüpft. (siehe Abbildung 5-39)

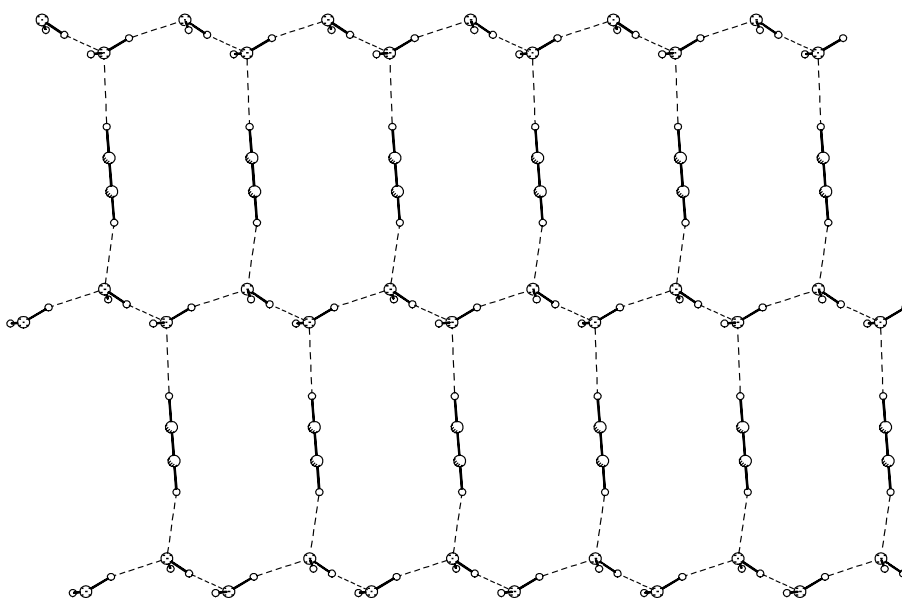


Abbildung 5-39: Kokristall von Ethin mit 2,5-Dimethylpyridin Dihydrat **42**, Netz der Wassermoleküle mit den Ethinmolekülen in der (010)-Ebene. Die Dimethylpyridinmoleküle wurden zur Übersicht weggelassen; sie stehen über und unter der Ebene.

Das Ethinmolekül muss dabei eine Distanz von 8,243 Å überbrücken, dies sind nur 0,4 Å weniger als die Summe der van der Waals-Radien. Es bindet sich asymmetrisch mit einer stärkeren $d = 2,377$ Å ($D = 3,437$ Å; $\theta = 167^\circ$) und einer schwächeren C-H \cdots O Wasserstoffbrücke $d = 2,577$ Å ($D = 3,656$ Å; $\theta = 177^\circ$)[§]. Tatsächlich zeigen die anisotropen Versetzungsparameter der Kohlenstoffatome des Ethins deutliche Differenzen der Länge der Hauptachsen. (siehe Abbildung 5-40) in Richtung der Molekül-

[§] Während in allen anderen vorgestellten Strukturen die Ethinylwasserstoffatome frei verfeinert werden konnten, mussten sie in diesem Fall, bedingt durch die hohe Beweglichkeit des Moleküls, reitend in idealisierter Geometrie mit einem isotropen Versetzungsparameter, der dem 1,2-fachen des äquivalenten isotropen Versetzungsparameter des entsprechenden Kohlenstoffatoms entspricht, verfeinert werden.

längsachse. Dies deutet darauf hin, dass eine deutliche Beweglichkeit des Moleküls in dieser Richtung vorliegt.

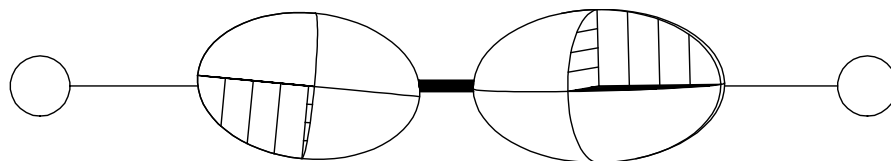


Abbildung 5-40: Kokristall von Ethin mit 2,5-Dimethylpyridin Dihydrat **42**, deutliche Anisotropie der Versetzungsparameter des Ethins im Kokristall.

Das Ethinmolekül ist jedoch nicht statistisch über die gesamte Länge fehlgeordnet, sondern es wird durch zwei weitere schwache Wechselwirkungen in einer Hauptlage festgehalten. So können die zum Stickstoffatom der Dimethylpyridinmoleküle *para*-ständigen Wasserstoffatome C–H $\cdots\pi$ Wechselwirkungen mit der Dreifachbindung des Ethinmoleküls eingehen. Die intermolekularen Abstände $d = 2,770 \text{ \AA}$ ($D = 3,772 \text{ \AA}$; $\theta = 154^\circ$) und $d = 2,818 \text{ \AA}$ ($D = 3,803 \text{ \AA}$; $\theta = 152^\circ$) liegen jedoch nur wenig unter der Summe der van der Waals-Radien und deuten darauf hin, dass diese Wechselwirkungen erwartungsgemäß schwach sind.

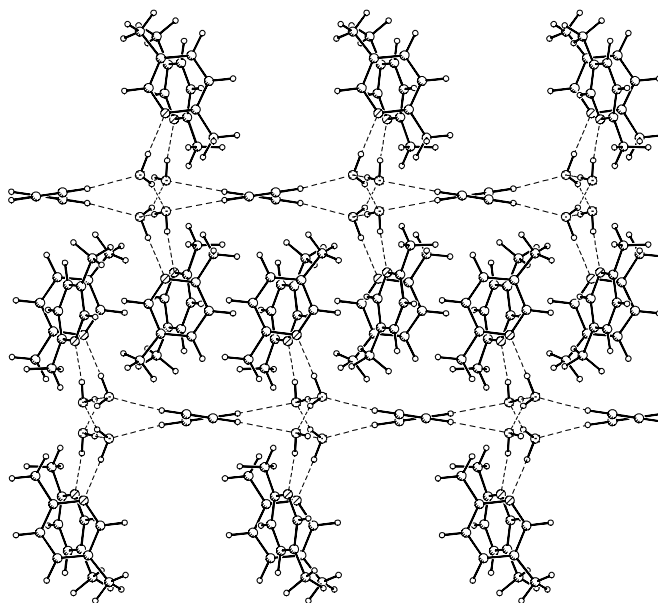


Abbildung 5-41: Kokristall von Ethin mit 2,5-Dimethylpyridin Dihydrat **42**, Zweidimensionale Netze greifen in [010] ineinander, Blick aus [001] auf die Packung.

Diese C–H $\cdots\pi$ Wechselwirkung, zusammen mit einer weiteren C–H \cdots O Wasserstoffbrückenbindung eines aliphatischen Protons zu einem Sauerstoffatom mit $d = 2,494 \text{ \AA}$ ($D = 3,547 \text{ \AA}$; $\theta = 165^\circ$), verbindet die (010)-Netzwerke in [010]-Richtung. (siehe Abbildung 5-41)

Die Packung des Kokristallhydrats macht zunächst deutlich, dass sich die Bindungsverhältnisse ändern, wenn ein stärkerer Donor als das Wasserstoffatom des Ethins hinzukommt. Die Bedeutung der Wasserstoffbrücken des Ethins verringert sich. Welche Funktion schließlich in der Packung erreicht wird, ist abhängig von der Anzahl der mit dem starken Donor weiterhin zugefügten Akzeptorfunktionalitäten. Im vorliegenden Fall des Hydrats bleibt das Verhältnis von Akzeptoren und Donoren gleich, das Ethin bildet eine Wasserstoffbrücke zum Sauerstoff aus und die aus dem wasserfreien Kokristall bekannten Wechselwirkungen der aromatischen Wasserstoffatome mit dem Stickstoffatomen bleiben bestehen.

Auch von Pyridin ist ein Trihydrat **43** bekannt.^[49] Wieder bildet sich eine O–H···N Wasserstoffbrückenbindung aus mit $d = 1,842 \text{ \AA}$ ($D = 2,792 \text{ \AA}$; $\theta = 162^\circ$), und damit steht eine Donorfunktionalität des Wassermoleküls nicht mehr für Wasserstoffbrückenbindungen zu anderen Wassermolekülen zur Verfügung. Da Wasser zwei Donor- und zwei Akzeptorfunktionalitäten hat, führt auch weiteres Zufügen von Wassermolekülen nicht zu einer Lösung. Da in diesem Fall kein Ethin als Donor zur Verfügung steht, bildet das *ortho*-Wasserstoffatom des Pyridins eine Wasserstoffbrücke zu einem weiteren Wassermolekül aus. Das dritte Wassermolekül der asymmetrischen Einheit liegt zwischen diesen beiden und formt einen Ring aus fünf Schweratomen, die über vier Wasserstoffbrückenbindungen und eine Kohlenstoff-Kohlenstoff Bindung verknüpft sind. Alle Wasserstoffatompositionen sind geordnet. Über weitere O–H···O Wasserstoffbrückenbindungen ist dieses Motiv, ganz ähnlich wie im Fall des Kokristall-Hydrats **42**, zunächst zu (Doppel-)Ketten und dann zu Ebenen verknüpft, die dann den Kristall dreidimensional aufbauen. (siehe Abbildung 5-42)

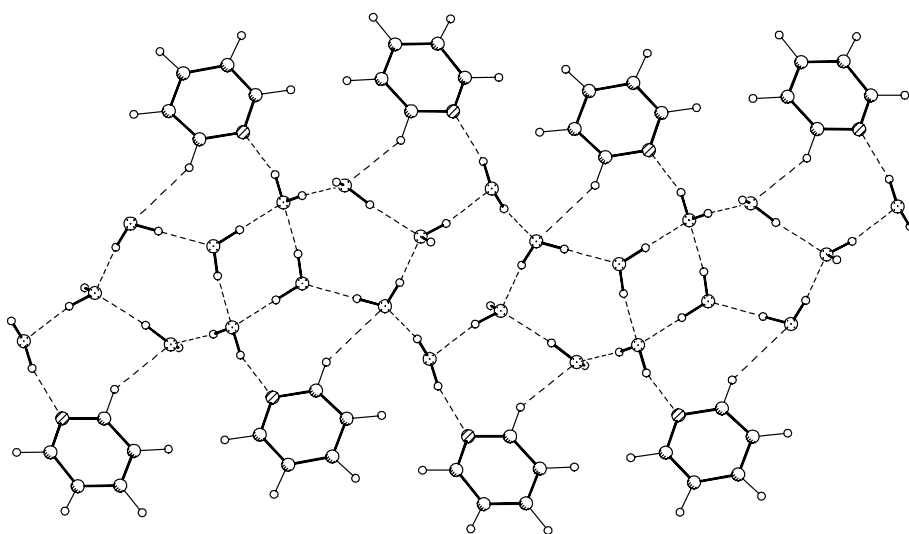
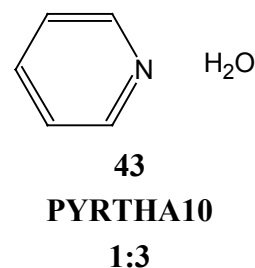


Abbildung 5-42: Kristall von Pyridin Trihydrat **43**; Ausschnitt aus der Packung mit Doppelkette.

Bemerkenswert sind auch die dabei auftretenden Ringgrößen: Vierringe, Fünfringe und Sechsringe, die auch bei den im nächsten Kapitel besprochenen Clathraten wieder auftreten.^[9] (siehe Abbildung 5-43) In diesem Sinn stellt das Trihydrat des Pyridins **43** einen Übergang zu den Clathraten dar.

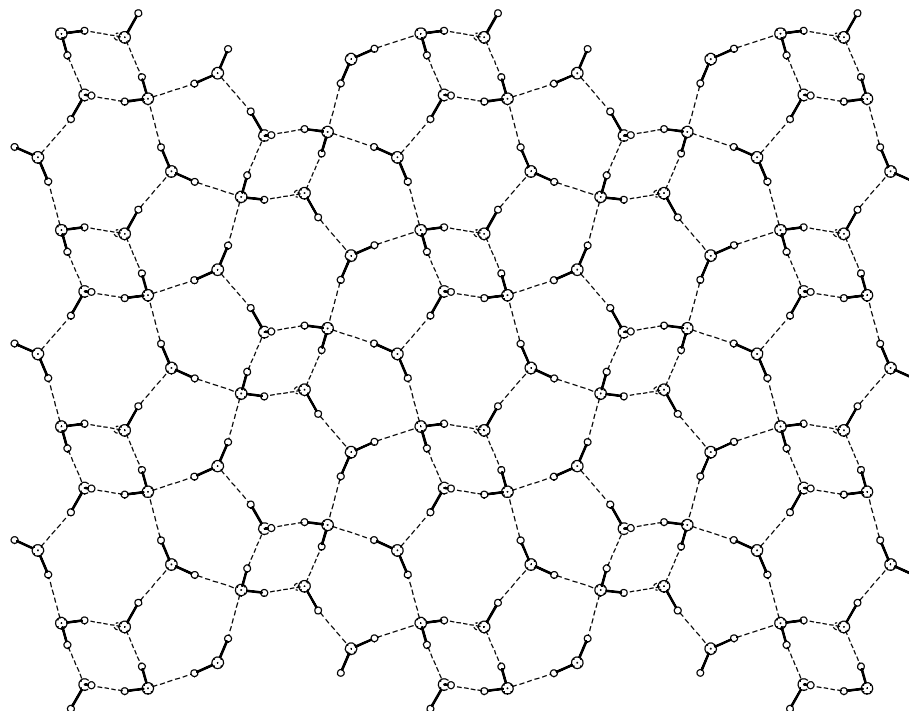
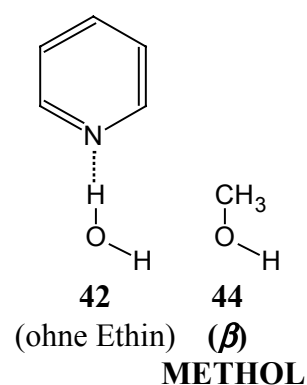


Abbildung 5-43: Kristall von Pyridin Trihydrat **43**; Zweidimensionales Netzwerk der Wassermoleküle; die Pyridinmoleküle stehen über und unter der Schicht; die Kette aus Abbildung 5-42 verläuft waagrecht in der Mitte der Darstellung.

5.6 Die Einlagerung von Ethin

In Analogie zu den Verhältnissen von Akzeptor- und Donorzahl im Kokristall-Hydrat **42** kann Methanol **44** gesehen werden. Das vom Wasser abgeleitete Molekül hat ebenfalls eine Donorfunktionalität weniger als Akzeptorfunktionalitäten. Bilden die Moleküle im Kristall wieder eine Kette, bleibt eine Akzeptorstelle offen für weitere Anlagerung.



5.6.1 Methanol

Von reinem Methanol **44** ist eine Hochtemperatur- oder β -Phase bekannt, die zwischen dem Schmelzpunkt bei 175,37 K und dem Temperaturbereich der Phasenumwandlung zwischen 156 und 159 K vorliegt. Unterhalb 156 K bildet sich die Tieftemperatur- oder α -Phase.^[55,56] Verschiedene Autoren

vermuten aufgrund von kalorimetrischen und Kernresonanz-Messungen, dass zwischen den beiden bekannten Phasen noch eine dritte γ -Phase liegt, während andere Autoren hierin ein Artefakt der Verunreinigung mit Wasser unter Bildung eines Eutektikums sehen.^[57,58] Daneben sind noch eine Hochdruckphase über 4,0 GPa und eine amorphe Phase bei Abkühlung mit mehr als 4 Ks⁻¹ bekannt.^[59]

In allen strukturell charakterisierten Phasen bilden die Methanolmoleküle Ketten durch O–H···O Wasserstoffbrücken. In der ursprünglich von Tauer und Lipscomb beschriebenen β -Phase liegen auch die Kohlenstoffatome der Methylgruppen in dieser Ebene.^[55] Neuere Ergebnisse zeigen jedoch, dass die angenommene Raumgruppe $Cmcm$ der Molekülgeometrie nicht gerecht wird und $Cmc2_1$ die korrekte Raumgruppe ist.^[60,61]

Zudem ist das Sauerstoffatom zusammen mit dem hydroxylichen Wasserstoffatom senkrecht zur Ebene der Kette fehlgeordnet.^[62] In der neuesten Kristallstrukturanalyse wird dies durch die Verfeinerung einer Fehlordnung auf zwei symmetrieäquivalente Positionen berücksichtigt. In Abbildung 5-44 ist vereinfachend jeweils nur eine der Positionen dargestellt.

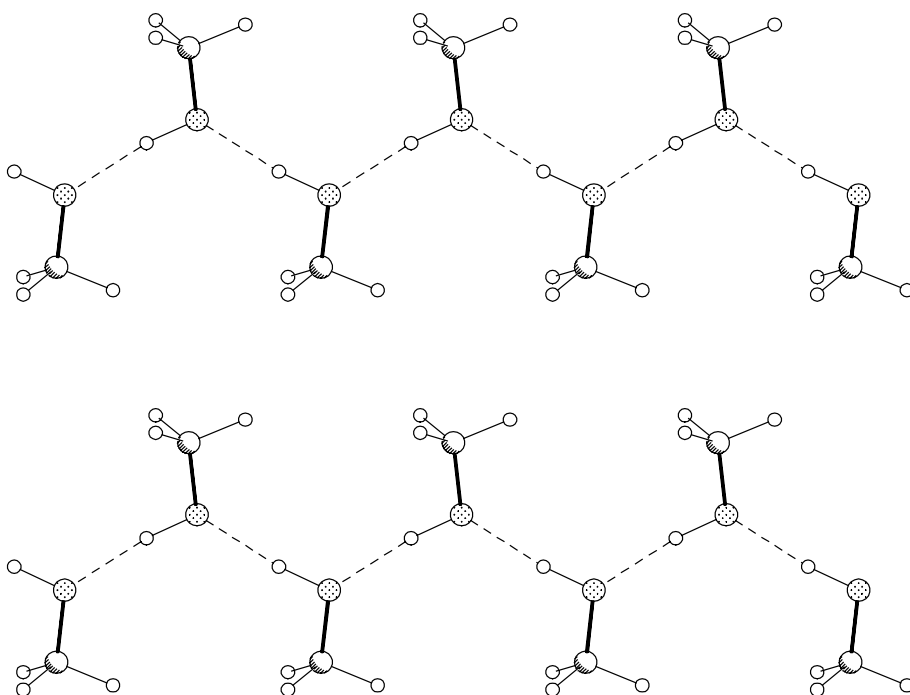


Abbildung 5-44: Kristall von Methanol **44**, Kette der Moleküle entlang [001]; Fehlordnung nicht berücksichtigt.

Die Ketten entlang [001] stehen in [010]-Richtung so übereinander, dass die Methylgruppen ineinander greifen. Danebenliegende Ketten sind in [010]-Richtung um eine halbe Zelleachse versetzt. (siehe Abbildung 5-45) Von den Methylwasserstoffatomen zeigt jeweils eines auf das Sauerstoffatom. Der Abstand beträgt $d = 2,7 \text{ \AA}$ ($D = 3,8 \text{ \AA}$; $\theta = 174^\circ$).

Die angegebenen intermolekularen Abstände sind durch die Fehlordnung unpräzise.

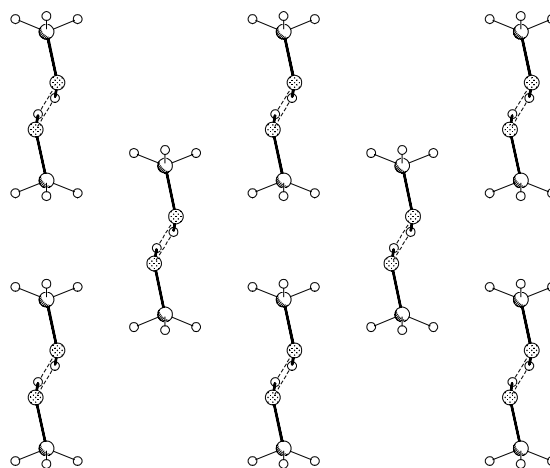


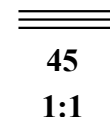
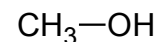
Abbildung 5-45: Kristall von Methanol **44**, Ineinandergreifen der Ketten in [001]; Blick entlang [001]; Fehlordnung nicht berücksichtigt.

5.6.2 Ethin und Methanol

Aus der Lösung von Ethin in Methanol kristallisieren bei 161 K Einkristalle **45** der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$. Die asymmetrische Einheit enthält jeweils ein Molekül Methanol und Ethin. Die Methanolkomplexe bilden Ketten durch $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ Wasserstoffbrücken ($d = 1,690 \text{ \AA}$; $D = 2,673 \text{ \AA}$; $\theta = 177^\circ$), die sich in [100]-Richtung erstrecken. Wie in der β -Phase stehen die Ketten so übereinander, dass die Methylgruppen ineinander greifen. In dieser Hinsicht stimmen die Packungen von Methanol ohne Kokristallisationspartner und dem Kokristall überein. (siehe Abbildung 5-46, vergleiche Abbildung 5-44)

Senkrecht zum Verlauf der Kette ist das Ethin an den Sauerstoff des Methanols angelagert. Der Abstand des Protons zum Sauerstoffatom beträgt $d = 2,414 \text{ \AA}$ ($D = 3,364 \text{ \AA}$; $\theta = 146^\circ$). Das andere Wasserstoffatom des Ethins ist nicht direkt auf ein Sauerstoffatom ausgerichtet, der kürzeste Abstand im Sinne einer $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ -Wechselwirkung besteht zu einem anderen Ethinmolekül mit $d = 2,873 \text{ \AA}$ ($D = 3,836 \text{ \AA}$; $\theta = 149^\circ$).

Im Kokristall bilden sich durch die seitliche Anlagerung abwechselnd Schichten von Methanol und Ethin in der (001)-Ebene. Die methanolische Schicht entspricht der Packung im reinen Methanol. Die Schicht aus Ethin trennt somit zwei Methanolschichten. (siehe Abbildung 5-47, vergleiche Abbildung 5-45)



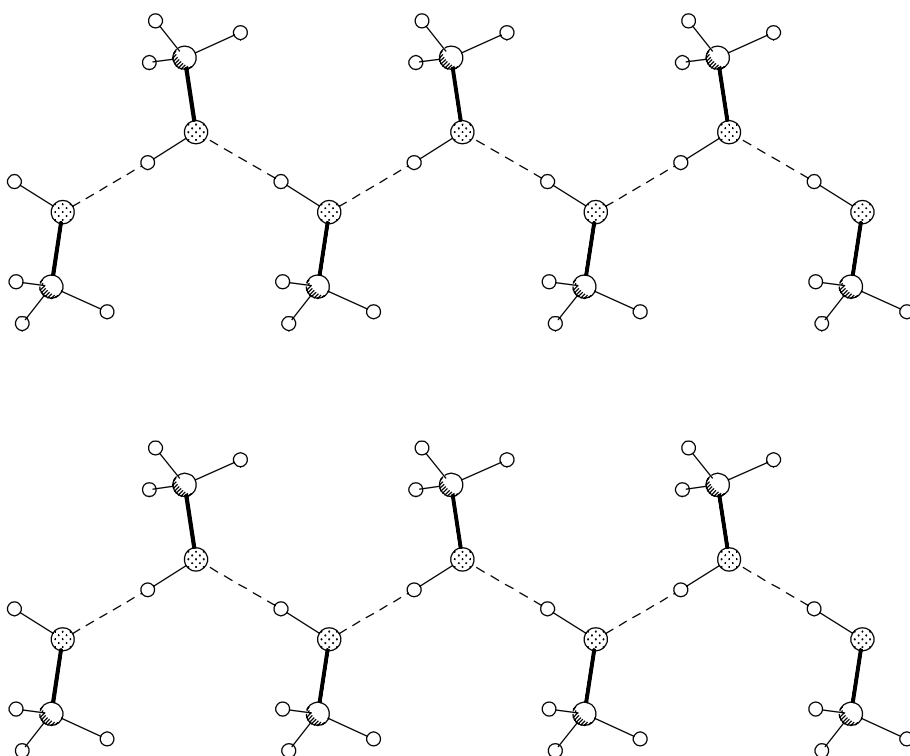


Abbildung 5-46: Kokristall von Ethin mit Methanol **45**, Ketten der Methanolk molecule entlang [100], Ethin nicht gezeigt.

Dieser Zusammenhang wird auch beim Vergleich der Zellparameter deutlich. Zwei der Zellachsen, eben jene in der methanolischen Schicht, sind bei Kokristall und reiner Substanz vergleichbar: 4,573 Å und 4,647 Å sowie 7,329 Å und 7,220 Å. Die dritte, senkrecht zur Schichtenfolge, unterscheidet sich: 13,158 Å im Kokristall und 6,401 Å im reinen Methanol der β -Phase.

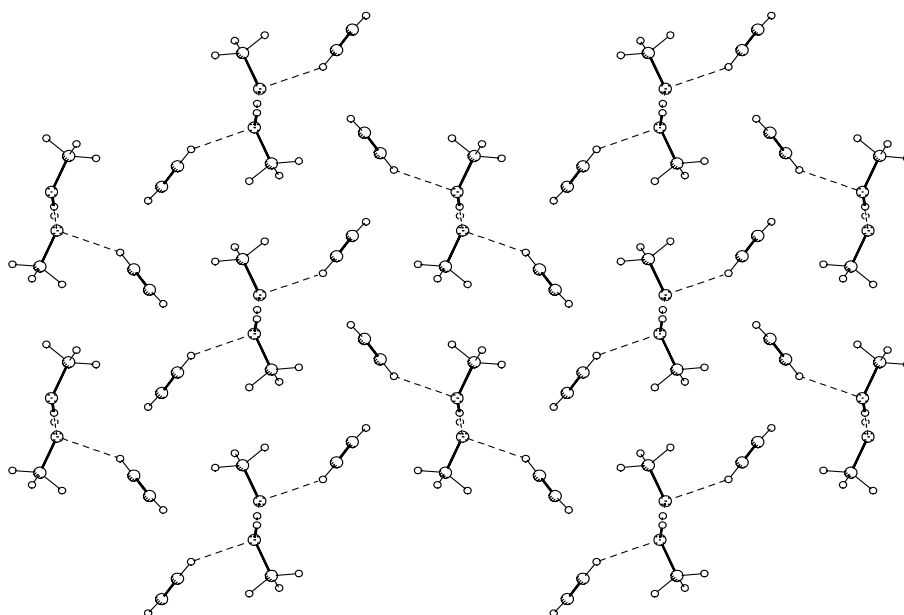


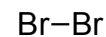
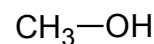
Abbildung 5-47: Kokristall von Ethin mit Methanol **45**, Anordnung der Ketten zueinander, Blick aus [010].

In der Schichtstruktur erinnert der Kokristall von Methanol mit Ethin an Intercalationsverbindungen, bei denen zwischen die Schichten eines geordneten Netzwerks Substanzen eingelagert werden.

5.6.3 Brom und Methanol

Groth und Hassel berichten von einem Kokristall aus Methanol mit Brom **46**, der bei 207 K kristallisiert.^[63] Der Kristall der Raumgruppe $P2_1/c$ enthält vier Moleküle Methanol und zwei Moleküle Brom in der asymmetrischen Einheit. Die Methanolkoleküle bilden durch O—H···H Wasserstoffbrücken Ketten in [001]-Richtung. Im Vergleich zu den bisher beschriebenen Ketten von Methanol stehen hier jeweils immer zwei Methylgruppen auf jeder Seite. Dies erfordert in jeder Kette zwei symmetrieunabhängige Moleküle Methanol. Dementsprechend existieren zwei verschiedene Ketten, die beide in Abbildung 5-48 dargestellt sind. Ein derartiger Aufbau von Wasserstoffbrückenbindungen ist auch im Kokristall von Ethin mit 2,5-Dimethylpyridin Hydrat **42** verwirklicht. (vergleiche Abbildung 5-37)

Die Ketten werden durch die Brommoleküle in der (010)-Ebene miteinander verbunden. (siehe Abbildung 5-49) Das Netzwerk von Brom mit Methanol ist wiederum dem Netzwerk von Ethin mit Wasser im Hydrat des Kokristallhydrats von Ethin und 2,3-Dimethylpyridin **42** sehr ähnlich. (vergleiche Abbildung 5-39)



46

METHOB

2:1

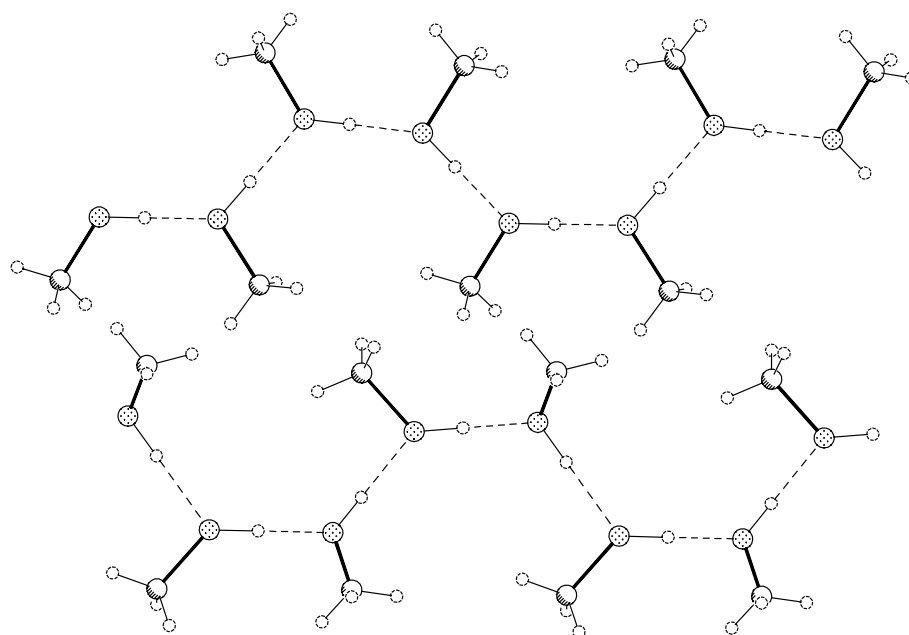


Abbildung 5-48: Kokristall von Methanol mit Brom **46**, Ketten der Moleküle entlang [001]; Wasserstoffpositionen berechnet.

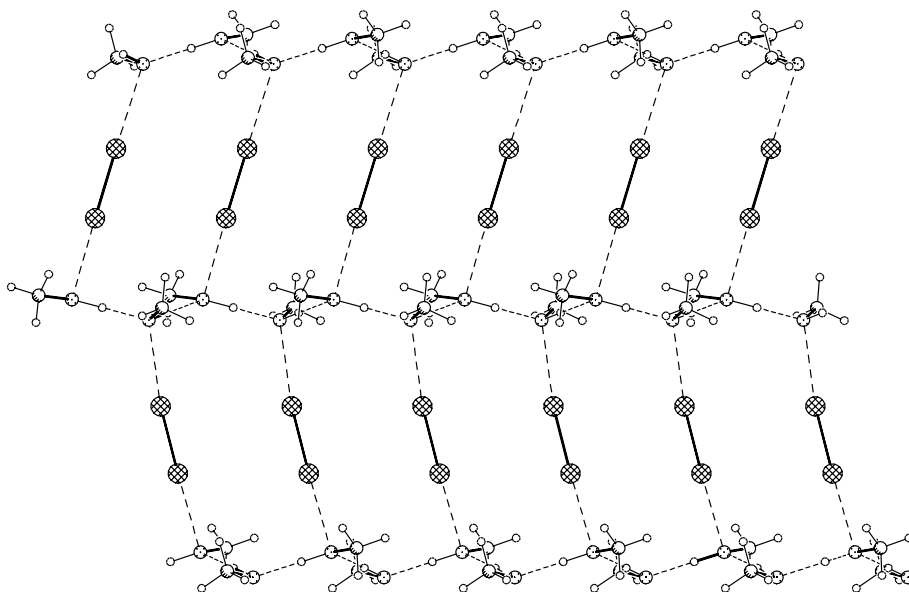


Abbildung 5-49: Kokristall von Methanol mit Brom **46**, Netzwerk der Moleküle entlang in der (010)-Ebene; Wasserstoffpositionen berechnet.

Die mittleren Abstände von Brom zu Sauerstoff betragen $d = 2,78 \text{ \AA}$. Alle Sauerstoffatome sind nahezu tetraedisch von einer Methylgruppe, zwei Wasserstoffbrücken zu benachbarten Molekülen der jeweiligen Kette und einer Wechselwirkung zu einem Bromatom oder einem Ethinmolekül umgeben. (siehe Tabelle 5-2 und Tabelle 5-3)

Tabelle 5-2: Tetraederwinkel $\angle(xyz)$ am Sauerstoffatom des Methanols im Kokristall von Ethin mit Methanol **45**. Zur Lage der Winkel siehe Abbildung 5-50.

x	y	z				y	x
		HC≡	O'	O''	O'	O''	
C	O	95,7	123,9	108,8	82,2	125,4	O HC≡

Tabelle 5-3: Tetraederwinkel $\angle(xyz)$ am Sauerstoffatom der Methanolmoleküle im Kokristall von Brom mit Methanol **46**. Zur Lage der Winkel siehe Abbildung 5-50.

x	y	z				y	x
		Br	O'	O''	O'	O''	
C1	O1	107,9	108,6	124,0	103,1	91,0	O1 Br1
C2	O2	119,5	113,8	106,9	86,3	111,1	O2 Br2
C3	O3	105,0	101,7	128,0	102,2	89,7	O3 Br3
C4	O4	102,2	105,0	114,2	83,3	124,5	O4 Br4

In diesem Sinn unterstreichen die strukturellen Ähnlichkeiten zwischen dem Kokristall mit Brom und dem Kokristall mit Ethin die Ähnlichkeit der Bindungsverhältnisse. Dies bezieht sich nicht nur auf die Stärke der intermolekularen Bindung, sondern auch auf geometrische Parameter, wie etwa die tetraedrische Umgebung der Sauerstoffatome des Methanols.

Die Unterschiede zwischen den Packungen der Kokristalle liegen in den verschiedenen Molekülverhältnissen. Jedes Methanolmolekül der asymmetrischen Einheit lässt eine Akzeptorstelle für Wasserstoffbrücken frei. Zwei Moleküle Methanol pro Brommolekül in **46** erlauben es dem Brom, von beiden Atomen des Moleküls eine Wechselwirkung zu einem Sauerstoffatom aufzubauen. Ein Molekül Methanol pro Ethinmolekül in **45** erlaubt dem Ethin lediglich nur eine Wasserstoffbrücke zur Kette der Methanolmoleküle auszubilden. Bezieht man in den Vergleich das Hydrat des Kokristalls von 2,5-Dimethylpyridin **42** ein, so liegt auch hier das Verhältnis von Ethinmolekülen zu Wassermolekülen bei eins zu zwei, worauf die Hydratketten von den Ethinmolekülen verknüpft werden. Im Blick entlang der jeweiligen Ketten wird dies in Abbildung 5-51, Abbildung 5-47 und Abbildung 5-41 deutlich.

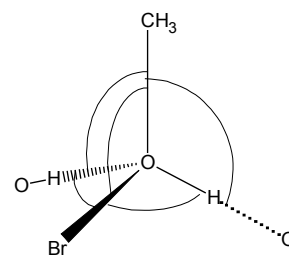


Abbildung 5-50: Zur Bestimmung der Winkel im Kokristall von Brom mit Methanol **46** und Ethin mit Methanol **45** (hier Br= Ethin).

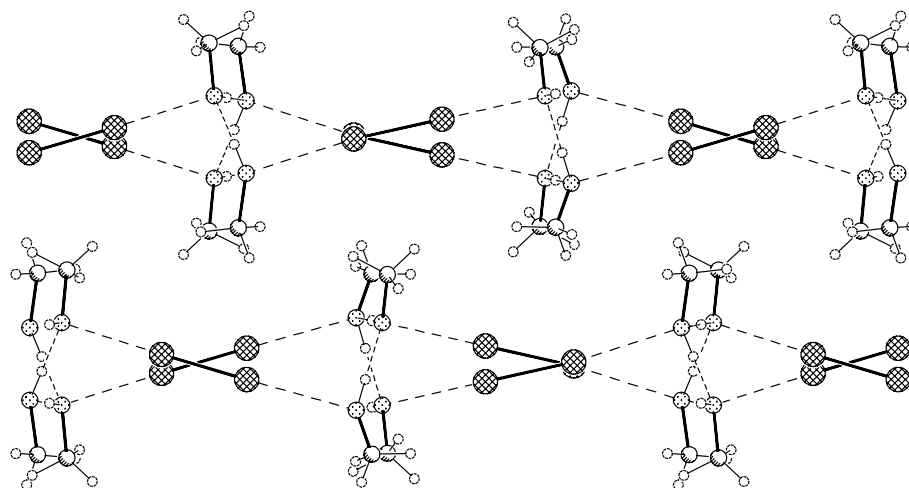
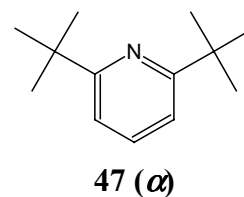


Abbildung 5-51: Kokristall von Methanol mit Brom **46**, Lage der zweidimensionalen Netzwerke zueinander; Wasserstoffpositionen berechnet.

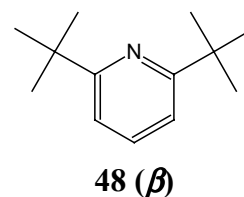
5.6.4 Ethin und 2,6-Di-*tert*-butylpyridin

Die reine Form des 2,6-Di-*tert*-butylpyridins **47** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit einer Dichte von $1,039 \text{ g cm}^{-3}$.^[46] Die Packung zeigt keine besonderen Wechselwirkungen, offenbar scheinen die beiden sperrigen *tert*-Butylsubstituenten den Stickstoff effektiv gegen Wasserstoffbrücken abzuschirmen.^[64] Ebenso erschweren sie π -Stapelwechselwirkungen oder $\text{C-H}\cdots\pi$ -Wechselwirkungen.



47 (α)

Kristallisiert man das Di-*tert*-butylpyridin in Gegenwart von Ethin, so bildet sich bei 163 K eine pseudopolymorphe Form **48** in der Raumgruppe $P\bar{4}2_1c$ mit einem halben Molekül in der asymmetrischen Einheit und einer Dichte von $1,026 \text{ g cm}^{-3}$. Die Pyridinmoleküle liegen mit dem Stickstoffatom und dem *para*-ständigen Kohlenstoffatom auf einer zweizähligen Drehachse. Das zum Stickstoffatom *para*-ständige Wasserstoffatom gelangt dabei bis auf $d = 2,971 \text{ Å}$ ($D = 4,051 \text{ Å}$; $\theta = 180^\circ$) an das Stickstoffatom des in $[001]$ -Richtung gelegenen Moleküls heran und bildet eine lose Kette. Die Ebenen der Moleküle in der Kette sind um $\theta = 41^\circ$ gegeneinander verdreht. (siehe Abbildung 5-52)



48 (β)

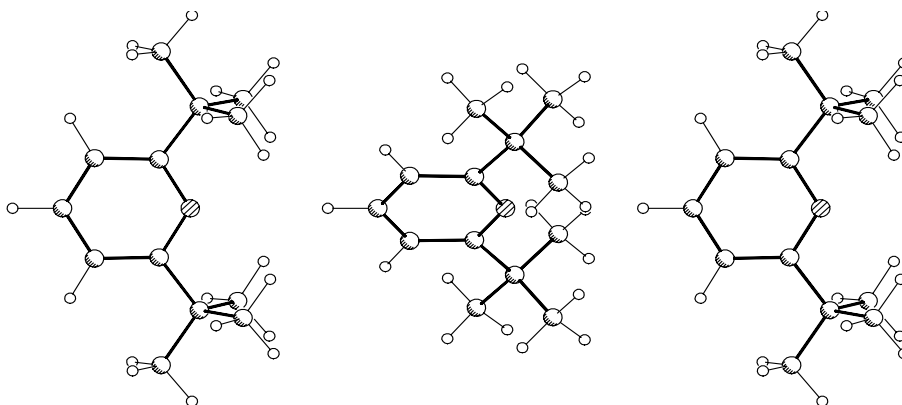


Abbildung 5-52: Kristallisationsprodukt von 2,6-Di-*tert*-butylpyridin in Gegenwart von Ethin **48**; Kette in $[001]$; Ethin nicht gezeigt.

Entsprechend der tetragonalen Symmetrie sind um jede dieser Ketten vier weitere geordnet, die in die Gegenrichtung laufen. Die Anordnung der Ketten zueinander ist so, dass sich zwischen ihnen $\text{C-H}\cdots\pi$ -Wechselwirkungen der aliphatischen Wasserstoffatome ergeben können.

Ebenfalls entstehen zwischen jeweils acht Molekülen aus vier Ketten annähernd kugelförmige Kavitäten mit einem Volumen von 49 Å^3 beziehungsweise einem mittleren Durchmesser von $4,5 \text{ Å}$.^[65,66] Die Kavität enthält ein

vollständig fehlgeordnetes Molekül. Elektronendichtekarten zeigen lediglich eine annähernd kugelsymmetrische Elektronendichte, wahrscheinlich handelt es sich um Ethin. (siehe Abbildung 5-53) Der Gesamtelektronengehalt wurde zu 5,3 Elektronen bestimmt. Dies entspricht 0,38 Molekülen Ethin in einer Kavität oder einem Verhältnis von 1 zu 0,19 2,6-Di-*tert*-butylpyridin.

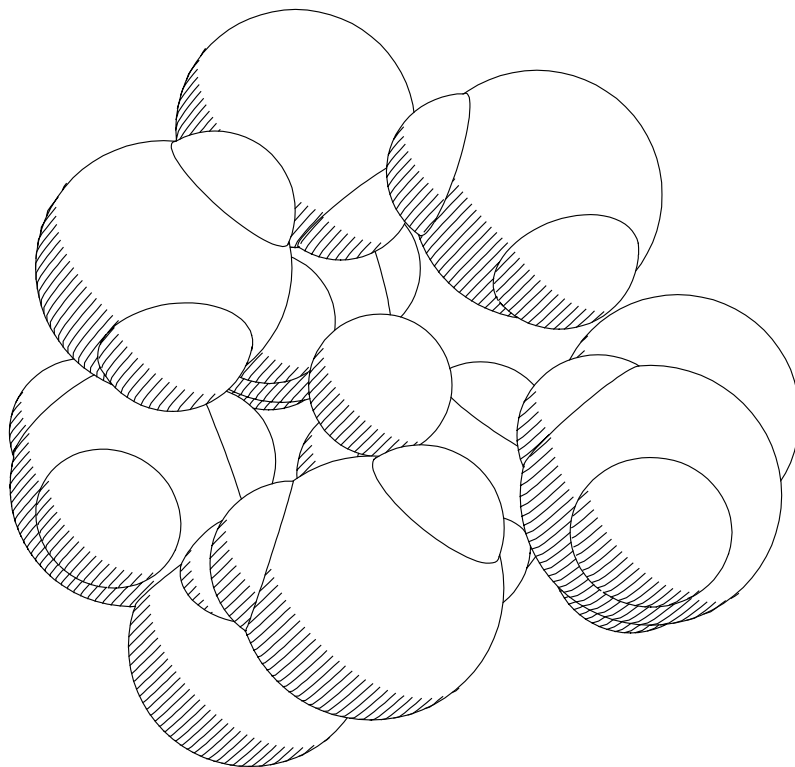


Abbildung 5-53: Kristallisationsprodukt von 2,6-Di-*tert*-butylpyridin in Gegenwart von Ethin **48**; gebildeter Hohlraum in der Packung, begrenzt durch die Van der Waals-Oberflächen der Methylgruppen. Die innen liegende, kleine Kugel mit einem Durchmesser von 2 Å deutet die Größe des Hohlraumes an.

Hier deuten sich zwei Eigenschaften an, die später wieder aufgegriffen werden sollen. Der Wirt, in diesem Fall Dibutylpyridin, bildet ohne den Gast eine andere Packung, kann aber durch Anwesenheit des Gastes das Packungsmuster wechseln und Kavitäten bilden. Der Gast, in diesem Fall Ethin, lagert sich in die Kavitäten ein, dabei kann es zu Fehlordnung und nichtstöchiometrischer Besetzung kommen.



Kapitel 6

Gashydrate

6.1 Allgemeines

Die Packung des Kokristalls von Ethin und 2,6-Di-*tert*-butylpyridin **48** unterscheidet sich in einer weiteren Hinsicht deutlich von den zuvor beschriebenen Packungen. Hier bestehen zwischen den Ethinmolekülen und den umgebenden Molekülen lediglich schwache van der Waals-Wechselwirkungen, während in den anderen Kokristallen das Ethinmolekül über Wasserstoffbrückenbindungen an Akzeptoratome der Kokristallisationskomponente gebunden ist.

Derartige kristalline Additionsverbindungen, die lediglich durch van der Waals-Wechselwirkungen zwischen den Partnern verbunden sind, werden als Einschlussverbindungen bezeichnet. Ein Partner, das Wirtsmolekül, bildet eine Struktur aus, in deren Hohlräume hinein der andere Partner, das Gastmolekül, eingelagert wird. Ist der Hohlraum in nur einer Dimension geschlossen, liegt ein Schicht-Einschlußgitter vor und die Verbindungen werden als Interkalate bezeichnet (latein.: *intercalare* = einschieben). Ist der Hohlraum in zwei Dimensionen geschlossen, liegt ein Kanaleinschlussgitter vor. Bildet der Wirt ein Käfiggitter, werden die Verbindungen auch als Clathrate bezeichnet (latein.: *clathratus* = vergittert).^[67]

Als besondere Klasse innerhalb der Clathrate werden die Gashydrate angesehen. Das Wirtsgitter wird von Wassermolekülen aufgebaut. In die entstehenden Käfighohlräume werden Gasmoleküle eingelagert. Der erste Vertreter dieser Gattung, das Gashydrat von Chlor, wurde bereits 1811 von Sir H. Davy beschrieben.^[68-84] Gashydrate bilden sich aber auch mit Edelgasen, Kohlenwasserstoffen und anderen Gasen.

Die wichtigsten Strukturen der Gashydrate sind die Struktur I mit der Summenformel $6X \cdot 2Y \cdot 46H_2O$, die Struktur II mit der Summenformel $8X \cdot 16Y \cdot 136H_2O$ und die Struktur H mit der Summenformel $1X \cdot 3Y \cdot 2Z \cdot 34H_2O$. Dabei bezeichnen X, Y und Z jeweils die Gastmoleküle im Wirtsgitter.

Die Gashydrate des Erdgases (engl. *clathrate hydrates of natural gases*) sind zudem nicht nur Laborkuriositäten sondern haben auch große technische und wirtschaftliche Bedeutung.^[83,85] Sie bilden sich bei Temperaturen um den Gefrierpunkt und bei Drücken ab 50 bar in Gegenwart von Erdgas und Wasser. Derartige Bedingungen liegen in Erdöl- und Erdgasdruckleitungen von arktischen und submarinen Fördergebieten vor und führen zu Verstopfungen in Leitungen, Ventilen oder Pumpstationen. Es wird geschätzt, dass ein Zehntel der Förderkosten auf Techniken zur Vermeidung von Gashydraten entfällt: Trocknung, Zusatz von Methanol und kinetischen Inhibitoren.^[86]

Hohe Drücke und Temperaturen wenig über dem Gefrierpunkt liegen auch an den unterseeischen Rändern der Kontinentalplatten vor, an denen die anaerobe Zersetzung von abgesunkenem biologischen Material zu Methan stattfindet. Es wird vermutet, dass die Energiereserve in Gashydraten doppelt so groß ist wie die aller anderen fossilen Brennstoffreserven zusammen. Neben einer möglichen Nutzung dieser Gashydrate geht von ihnen auch eine potentielle Gefahr für das Klima aus, da die Freisetzung des Treibhausgases Methan aus sich erwärmenden Meeren zu einer Rückkopplung führen könnte, in der das Meer weiter aufgewärmt wird.

6.2 Experimentelle Details

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden fünf Gashydrate kristallisiert und röntgendiffraktometrisch untersucht.

Details zur Zucht und Messung der Kristalle werden in diesem Kapitel vorgestellt. Da die Präparationstechnik für alle Gashydrate sehr ähnlich ist, wird diese für das Methanhydrat exemplarisch genau beschrieben, während bei den anderen untersuchten Gashydrate nur noch kurz die Unterschiede zum Methanhydrat dargestellt werden.

In Kapitel 6.3 folgen die Ergebnisse der Verfeinerung, aufgeteilt in die Wirtsgitter, die allen Gashydraten gemeinsam sind, und dann, in Kapitel 0, die Gastmoleküle.

6.2.1 Gashydrat von Methan und Wasser

Methan und Wasser bilden ein Gashydrat **49** der Struktur I. Zur Präparation wurde vollentsalztes Wasser in einer Quarzkapillare vorgelegt, Methan (Merk, 99,995%) unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff hinzukondensiert und die Kapillare mit einer Wasserstoffackel verschlossen.

Unterhalb von 7°C, je nach Methangehalt der Kapillare, bildet sich an der Grenzfläche von Gas und Flüssigkeit eine dünne Schicht feinkristallinen

Gashydrats. Die Schicht stellt ein Diffusionshindernis für die weitere Vermischung von Gas und Wasser dar, so dass die Zucht eines Einkristalls verwendbarer Größe Zeit erfordert. Da Gashydrate unter Gasverlust schmelzen, konnten die üblichen Zuchtmethoden durch Temperaturvariation und Laserzonenschmelzen nicht verwendet werden. Die Zucht durch Variation von Temperaturparametern erfolgte bei -2°C über einen Zeitraum von 14 Tagen.

Während der Zucht wurde die Lage und Größe verschiedener Kristallite durch Messungen immer wieder überprüft.[§] Besonders schwierig ist die Justage des Kristalls, da die kubischen Kristalle des klaren, farblosen Gashydrats optisch isotrop sind und sich zudem sein Brechungsindex mit $n_{3^{\circ}\text{C},632\text{nm}} = 1,3082$ nur wenig von dem des umgebenden Wassers $n_{0^{\circ}\text{C},632\text{nm}} = 1,33306$ unterscheidet.^[83,87] Um den Kristall dennoch gut im Röntgenstrahl positionieren zu können, wurde die Kapillare entsprechend der Intensität eines ausgewählten Reflexes justiert.

Vor der Messung wurde das restliche Wasser in der Kapillare vorsichtig vereist, um die Bewegung des Gashydratkristalls zu minimieren. Bei der anschließenden Kühlung des Gashydrats auf die Messtemperatur von 123 K verringerte sich die Intensität eines Kontrollreflexes nicht, was darauf hindeutet, dass die Kristalle temperaturstabil sind und dass unter diesen Bedingungen keine Sublimation oder Phasenumwandlung auftritt. Es wurden bei einer Temperatur von 123 K 740 *Frames* in ω bei einem Scanwinkel von $0,3^{\circ}$ und 80 Sekunden pro Frame gemessen.

Eine Untersuchung des reziproken Raumes mit dem Programm RLATT zeigt, dass neben zwei Eiskristallen mindestens zwei Kristalle des Gashydrats vorhanden sind.^[34] Der deutlich größere wurde weiter zur Datenreduktion verwendet. Da eine Überlappung der Reflexe zu befürchten war, wurden mit dem Programm TwinHKL entsprechende Reflexpaare auf den *Frames* untersucht.^[88] Jedoch konnte keine einzige Überlappung von Reflexen gefunden werden, die zu einer deutlichen Veränderung der Intensität geführt hätte.

6.2.2 Gashydrat von Ethin und Wasser

Ethin und Wasser **50** bilden ein Gashydrat der Struktur I. Die Zucht erfolgte bei -2°C über einen Zeitraum von sieben Tagen. Es wurden bei einer Temperatur von 143 K 780 *Frames* in ω bei einem Scanwinkel von $0,3^{\circ}$ und 20 Sekunden pro Frame gemessen. Eine Untersuchung des reziproken

[§] Neben einer großen Zahl von Kurzmessungen zur Beurteilung des fortschreitenden Zuchterfolgs wurden zu den Gashydraten insgesamt 69 Messungen durchgeführt.

Raumes mit RLATT zeigt, dass neben einem Eiskristall mindestens acht Kristalle des Gashydrats vorhanden sind. Aufgrund statistischer Daten zur Kristallqualität wurden die Datensätze von drei Kristallen zusammengeführt und zur Verfeinerung verwendet.

6.2.3 Gashydrat von Propan und Wasser

Propan (Aldrich, 98%) und Wasser **51** bilden ein Gashydrat der Struktur II. Die Zucht erfolgte bei -2°C über einen Zeitraum von sieben Tagen. Ursprünglich zur besseren Auflösung der Fehlordnung in den Käfigen wurde neben einer Messung bei $\theta = -32^{\circ}$ auch eine ‚Hochwinkelmessung‘ bei $\theta = -42^{\circ}$ durchgeführt. Es wurden jeweils 740 *Frames* von 60 Sekunden bei einem Scanwinkel von $0,3^{\circ}$ in ω und einer Messtemperatur von 123 K aufgenommen. Bei der Bearbeitung der Daten zeigt sich jedoch, dass Kristallqualität und Streuvermögen selbst des besten Hydratkristalls der fünf identifizierten Kristalle nicht ausreichend waren, weswegen der Datensatz auf $d = 0,75 \text{ \AA}$ beschnitten werden musste.

6.2.4 Gashydrat von Propan, Methan und Wasser

Um einen Kristall hoher Güte zu erhalten, wurde ein gemischtes Hydrat aus Propan, Methan und Wasser **52** synthetisiert. Gemischte Hydrate der Struktur II kristallisieren im allgemeinen schneller als einfache Gashydrate. Um die Kristallisation weiter zu beschleunigen, wurde noch Ethanol zugesetzt, welches die Löslichkeit der Gase in der Flüssigkeit erhöht. Die Kristallisation erfolgte wieder bei -2°C und resultierte nach vier Tagen in einem Kristall, der die gesamte Kapillare am Ort der Messung ausfüllte. Es wurden 780 *Frames* von 20 Sekunden bei einem Scanwinkel von $0,3^{\circ}$ in ω bei 163 K aufgenommen.

6.2.5 Gashydrat von Adamantan, Methan und Wasser

Zur Darstellung der Gashydrate der Strukturen I und II wurden Methan, Propan und Ethin verwendet. Die Gashydrate von Methan und Propan haben einen interessanten wirtschaftlichen Hintergrund und das Ethinhydrat stellt in der Reihe der Kokristalle mit Ethin einen besonders diskussionswürdigen Extremfall dar. Die dritte, hexagonale Struktur der Gashydrate bildet sich mit hydrophoben Gästen mit einem Durchmesser bis zu 9 \AA . Als Gast wurde für die vorliegende Arbeit Adamantan gewählt, da seine hohe Symmetrie die Modellierung der Fehlordnung im Käfig erleichtert. Die hexagonale Struktur bildet sich nur bei gleichzeitiger Anwesenheit eines kleineren Gasmoleküls, hierfür wurde Methan verwendet.

Adamantan, Methan und Wasser **53** bilden ein Gashydrat mit hexagonaler Struktur SH. Bei der Präparation wurde vor dem Wasser einige Kristalle Adamantan (Aldrich, 99+%) in die Kapillare gegeben. Die Zucht erfolgte bei -2°C . Zunächst konnten neben noch vorhandenen Adamantankristallen auch Methanhydratkristalle gefunden werden. Nach fünf Tagen bildete sich in der Nähe eines Adamantankristalls, neben drei kleineren Gashydratkristallen hexagonaler Struktur, ein Kristall des Adamantanhydrats mit ausreichender Größe und Qualität. Es wurden 760 *Frames* in ω mit je 60 Sekunden und $0,3^{\circ}$ Scanbreite bei einer Temperatur von 123 K aufgenommen.

6.3 Struktur des Wirtsgitters

Jedes Wassermolekül ist ein doppelter Akzeptor und Donor für Wasserstoffbrückenbindungen. Daher kann es vier Wasserstoffbrücken zu vier benachbarten Wassermolekülen aufbauen, wie dies etwa in hexagonalem Eis verwirklicht ist. Die Umgebung des Sauerstoffatoms ist hierbei tetraedisch und die Sauerstoffatome bilden gewellte Sechsringe in einer Tridymitpackung. Die Positionen der beiden Wasserstoffatome jedes Wassermoleküls sind nicht fixiert, sondern sie sind dynamisch fehlgeordnet.

In den Käfigstrukturen der Gashydrate bleibt die tetraedrische Umgebung und die dynamische Fehlordnung der Wasserstoffatome annähernd erhalten. Jedoch ordnen sich die Wassermoleküle zu planar, wasserstoffverbrückten Vierringen, Fünfringen und Sechsringen an, aus denen die Netzwerkstruktur des Wirtsgitters besteht, wobei die Sauerstoffatome spezielle Lagen besetzen. Die Position der Sauerstoffatome stimmt im Rahmen der Messgenauigkeit mit den literaturberichteten Daten überein. [74,84,89-94]

Die Ecken der Polyeder werden von den Sauerstoffatomen der Wassermoleküle gebildet. Die Kanten entsprechen einer $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ Wasserstoffbrückenbindung mit einer Länge zwischen $D = 2,725 \text{ \AA}$ und $D = 2,791 \text{ \AA}$. Die Flächen der Ringe bilden gleichzeitig die Begrenzungsflächen der Käfige im Wirtsgitter. Die Käfige können von den Gastmolekülen besetzt werden (bzw. die Käfige bilden sich um die Gastmoleküle herum). In der Beschreibung der Strukturen der Gashydrate wird daher praktischerweise auf die Beschreibung der Struktur und Anordnung der Käfige zurückgegriffen.^[80] Es sollte jedoch nicht vergessen werden, dass jedes Wassermolekül üblicherweise an vier Käfigen beteiligt ist.

6.3.1 Die Käfigtypen

Man bezeichnet die Polyeder der Käfige entsprechend der sie aufbauenden Polygone, wobei eine hochgestellte Zahl die Anzahl der Flächen angibt. Das pentagonale Dodekaeder erhält so die Bezeichnung 5^{12} : der Käfig wird von zwölf Fünfecken begrenzt.[¶] Das vierzehnflächige Tetrakaidekaeder $5^{12}6^2$ besteht aus zwölf Pentagonen, die zwei parallele, um 60° gegeneinander gedrehte Hexagone verbinden. Im Hexakaidekaeder $5^{12}6^4$ sind vier Hexagone in tetraedrischer Symmetrie über zwölf Pentagone verbunden. Das unregelmäßige Dodekaeder $4^35^66^3$ enthält als einziges der Polyeder Vierringe aus Wasserstoffbrückenbindungen. Zusammen mit drei Hexagonen bilden sie einen Torus, der von je drei Pentagonen unten und oben überspannt wird. Den größten Innenraum hat das Ikosaeder $5^{12}6^8$, in dem sechs Hexagone einen Gürtel bilden, der von einer Kappe aus je einem weiteren Hexagon und sechs Pentagonen unten und oben überspannt wird. (siehe Abbildung 6-1)

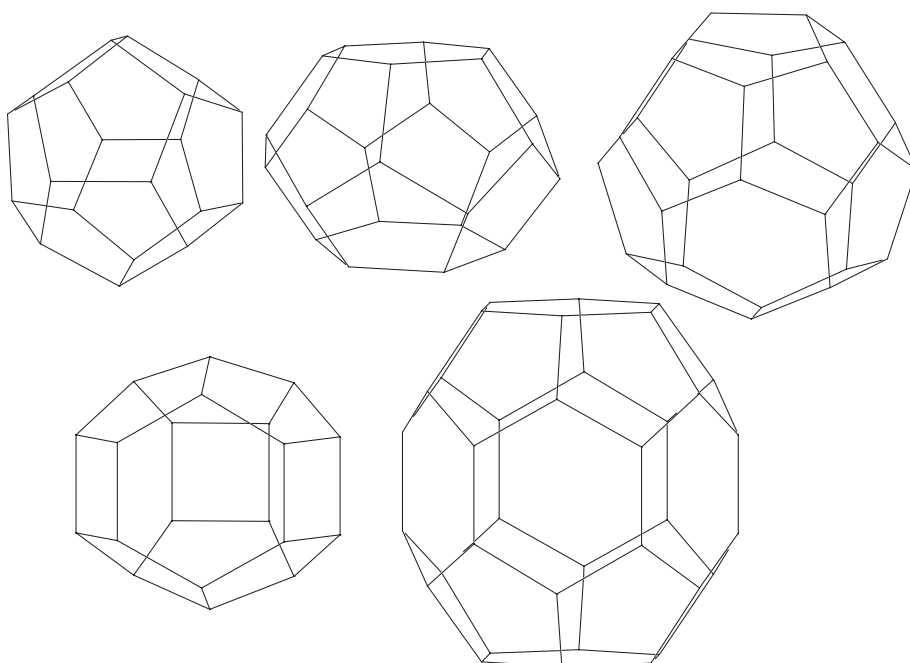


Abbildung 6-1: Von links nach rechts erste Reihe: Dodekaeder 5^{12} , Tetrakaidekaeder $5^{12}6^2$, Hexakaidekaeder $5^{12}6^4$; zweite Reihe: unregelmäßiges Dodekaeder $4^35^66^3$ und Ikosaeder $5^{12}6^8$.

Lediglich das Dodekaeder 5^{12} ist in jeder der drei von Gashydraten bekannten Strukturen enthalten, die anderen vier sind spezifisch für nur eine Struktur. Daneben existieren noch weitere Käfige und Käfigcluster in Gashydraten mit anderer Struktur.^[80,95,96]

[¶] Das Dodekaeder entspricht nicht genau dem perfekten platonischen Körper, da die Sauerstoffatome jeder pentagonalen „Fläche“ nicht genau in einer Ebene liegen.

6.3.2 Struktur I

Die Struktur I, abgekürzt **SI**, besteht pro Elementarzelle aus zwei Dodekaedern 5^{12} und sechs Tetrakaidekaedern $5^{12}6^2$. Das Gashydrat kann in diesen acht Käfigen somit acht Gasmoleküle unter Verwendung von 46 Wassermolekülen aufnehmen, daher wird die Stöchiometrie auch als z.B. $5,75 \text{ H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_4$ angegeben. Diese Stöchiometrie gilt nur bei voller Besetzung der Käfigpositionen durch das Gastmolekül und entspricht etwa der Aufnahme des 184-fachen Gasvolumens des Festkörpers.

Struktur I hat die kubische Raumgruppe $Pm\bar{3}n$ mit einer Achsenlänge $a = 11,877(3) \text{ \AA}$ bei 123(2) K (Methanhydrat **49**) und $a = 11,895(3) \text{ \AA}$ bei 143(2) K (Ethinhydrat **50**).

Die Dodekaeder 5^{12} nehmen grundsätzlich eine innenzentrierte Anordnung an, jedoch ist das innere Dodekaeder gegenüber dem äußeren um 90° verdreht. Die Dodekaeder haben keine gemeinsame Fläche. Die Tetrakaidekaeder $5^{12}6^2$ sind über ihre Hexagonflächen miteinander zu Röhren verknüpft, die sich parallel zu den Zellachsen durch den Kristall ziehen.

Der Aufbau der Gesamtpackung lässt sich gut vergegenwärtigen durch eine regelmäßige senkrechte Anordnung von Röhren, in die abwechselnd quer und längs Schichten von gleichartigen Röhren gelegt werden. In den Zwischenraum von drei Paaren dieser Röhren, zwischen zwölf Tetrakaidekaedern, bildet sich genau ein Dodekaeder. (siehe Abbildung 6-2)

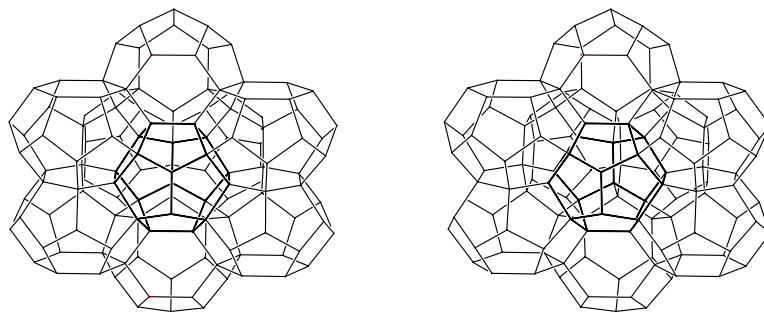


Abbildung 6-2: Packung des Gashydrats SI. Links und rechts liegen übereinander jeweils zwei Tetrakaidekaeder $5^{12}6^2$ und bilden in der Papierebene senkrechte Röhren über ihre hexagonalen Flächen. Hinter ihnen verläuft waagerecht eine gleichartige Röhre, die entsprechende davor ist aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt. Aus der Papierebene heraus führen oben und unten jeweils eine weitere Röhre, von denen aber nur das hintere Tetrakaidekaeder $5^{12}6^2$ gezeigt ist. Zwischen diesen drei Paaren von Röhren liegt in der Mitte hervorgehoben ein Dodekaeder 5^{12} .

6.3.3 Struktur II

Die Struktur II, abgekürzt **SII**, besteht pro Elementarzelle aus 16 Dodekaedern 5^{12} und acht Hexakaidekaedern $5^{12}6^4$. Das Gashydrat kann in diesen Käfigen somit acht größere Gasmoleküle und 16 kleinere Gasmoleküle unter Verwendung von 136 Wassermolekülen aufnehmen. Um ein stabiles Gashydrat bilden zu können muss der kleinere Käfig jedoch nicht besetzt werden, die Kokristallisation mit einem Hilfgas – historisch insbesondere mit Schwefelwasserstoff – erleichtert allerdings die Synthese.^[83]

Struktur II hat die kubische Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ mit einer Achsenlänge $a = 17,175(3) \text{ \AA}$ bei 123(2) K (Propanhydrat **51**) und $a = 17,1725(10) \text{ \AA}$ bei 163(2) K (**52**).

Die Hexakaidekaeder $5^{12}6^4$ sind über ihre jeweils vier Hexagonflächen in tetraedrischer Symmetrie miteinander zu einem Diamantgitter verknüpft. Die Dodekaeder füllen die Zwischenräume dieses Gitters aus. Jeweils vier Dodekaeder bilden eine Vierergruppe mit einer gemeinsamen Ecke. Diese Vierergruppe hat wiederum Tetraedersymmetrie und bildet mit anderen Vierergruppen ein zweites Diamantgitter, das in das erste eingelagert ist. Abbildung 6-3 zeigt einen Ausschnitt aus der Packung.

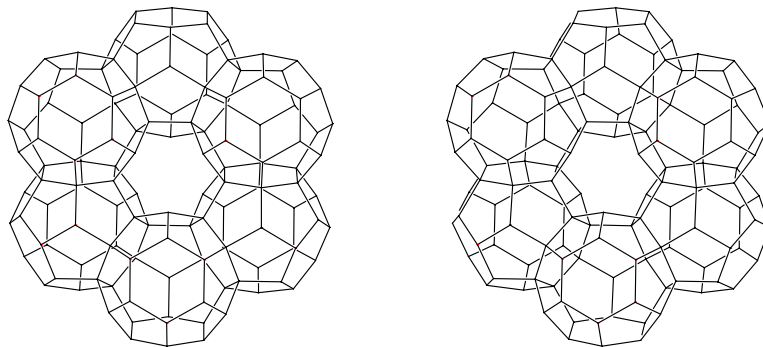


Abbildung 6-3: Packung des Gashydrats SII. Die Hexakaidekaeder haben für sich jeweils Tetraedersymmetrie und sind über ihre vier hexagonalen Flächen wie Kohlenstoffatome in einer Diamantpackung verknüpft. Daraus ist ein gewellter ‚Sechsring‘ aus Hexakaidekaedern in der Ebene dargestellt. Drei der Hexakaidekaeder haben hexagonale Flächen über die sie zu einer entsprechenden Ebene darüber verbunden sind. In der Mitte der Darstellung ist die Position eines Dodekaeders angedeutet. Die Dodekaeder sind über ihre pentagonalen Flächen jeweils zu Vierergruppen um eine gemeinsame Ecke geordnet. Diese Vierergruppen haben ebenfalls tetraedrische Symmetrie und bilden für sich alleine betrachtet ebenfalls eine Diamantpackung innerhalb der vorher beschriebenen Diamantpackung der Hexakaidekaeder.

6.3.4 Struktur H

Die hexagonale Gitterstruktur, abgekürzt **SH**, besteht aus drei verschiedenen Käfigtypen. Pro Elementarzelle sind dies einer des Ikosaeders $5^{12}6^8$, zwei des unregelmäßigen Dodekaeders $4^35^66^3$ und drei des Dodekaeders 5^{12} . Zudem zeigt das Dodekaeder 5^{12} nicht wie bei den Strukturen SI und SII die Lagesymmetrie $3m$ sondern mmm . Das Wirtsgitter wird von 34 Wassermolekülen pro Elementarzelle gebildet. Es entsteht, wenn neben einem Hilfgas auch große Moleküle vorliegen, die nicht in die Tetrakaidekaeder und Hexakaidekaeder der anderen Strukturen passen.

Das Gashydrat mit Adamantan und Methan **53** kristallisiert in der Raumgruppe $P6/mmm$ mit Achsenlängen von $a = 12,3304(17) \text{ \AA}$ und $c = 9,9206(16) \text{ \AA}$ bei 123(2) K.

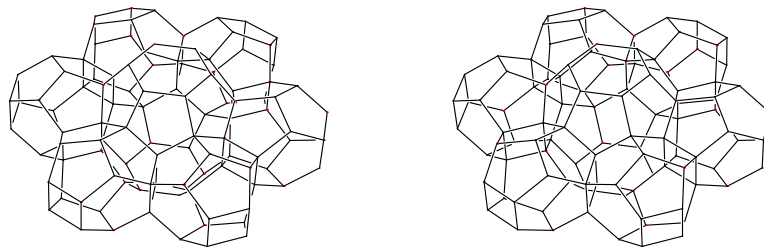


Abbildung 6-4: Packung des Gashydrats SH. Um das zentrale Ikosaeder $5^{12}6^8$ sind sechs der unregelmäßigen Dodekaeder $4^35^66^3$ angeordnet. Mit jedem von ihnen hat es eine hexagonale Fläche gemeinsam. Die Dodekaeder $4^35^66^3$ haben jeweils eine quadratische Fläche gemeinsam. In den sechs, in der Abbildung halbkreisförmig angedeuteten Buchten liegen weitere Ikosaeder. Über und unter der in der Papierebene dargestellten Schicht liegt jeweils eine Schicht von Dodekaedern 5^{12} , die nur an der Position des Ikosaeders durchbrochen wird. Hier sind die Ikosaeder zweier Schichten über die verbleibenden beiden hexagonalen Flächen verbunden.

In Abbildung 6-4 ist ein Ausschnitt aus dem Gitter dargestellt. Um jedes der Ikosaeder $5^{12}6^8$ liegen sechs der unregelmäßigen Dodekaeder $4^35^66^3$. Mit jedem von ihnen ist das Ikosaeder über eines seiner sechs äquatorialen Hexagone verbunden. Die unregelmäßigen Dodekaeder $4^35^66^3$ selbst sind untereinander über quadratische Flächen verbunden und bilden eine in zwei Dimensionen ausgedehnte Schicht, in die die Ikosaeder eingebettet sind. Über und unter dieser Schicht der unregelmäßigen Dodekaeder $4^35^66^3$ liegt jeweils eine Schicht von Dodekaedern 5^{12} . Die Schicht der Dodekaeder 5^{12} wird lediglich an den Stellen durchbrochen, an denen die Ikosaeder über

ihre ab den Polen des Käfigs gelegenen Hexagone mit den Ikosaedern der darüberliegenden Schicht verbunden sind.

Durch den unregelmäßigen Dodekaeder enthält die hexagonale Struktur auch viergliedrige Ringe von Wassermolekülen, in denen der Winkel zwischen den Wasserstoffbrückenbindungen nominal 90° betragen sollte und damit deutlich vom idealen Tetraederwinkel $109,5^\circ$ und auch vom intramolekularen Winkel der Wasserstoffatome im Wassermolekül von $104,5^\circ$ abweicht. Daher wurden Vierringe als energetisch unvorteilhaft für Hydratstrukturen angesehen.

Die gefundene Position der frei verfeinerten Wasserstoffatome folgt jedoch nicht den Verbindungslinien der Sauerstoffatome, sondern schließt einen Winkel von $96(5)^\circ$ ein. In Abbildung 6-5 ist die Differenzelektronendichte der Ebene des Vierrings ohne die Beiträge der betrachteten Wasserstoffatome dargestellt.

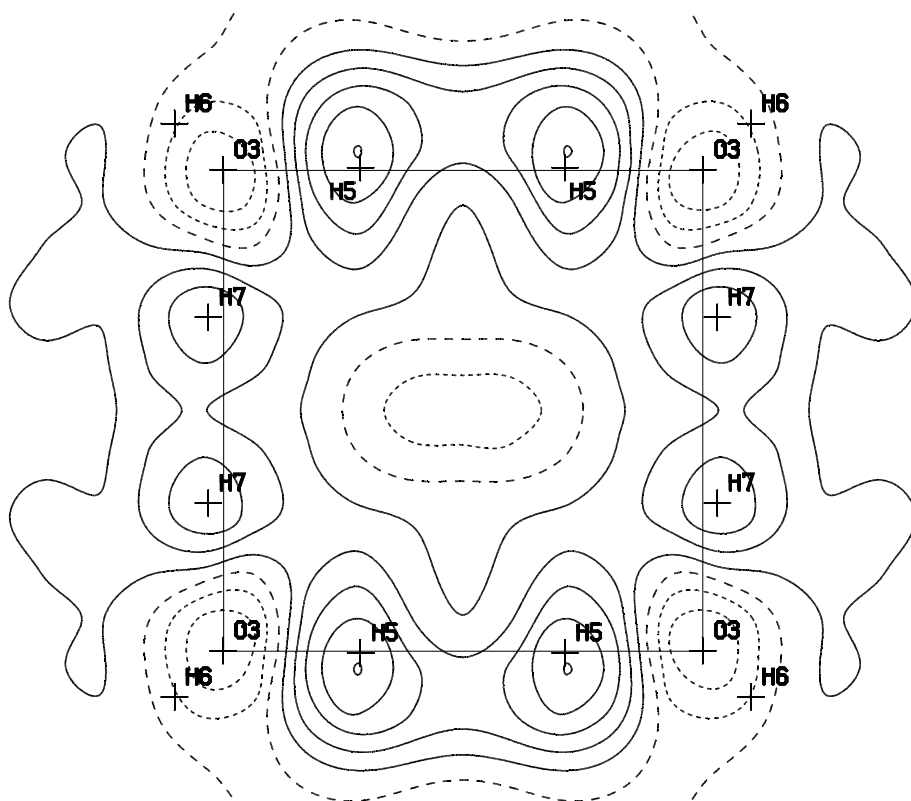


Abbildung 6-5: Adamantanhydrat **53** F_0 - F_c Differenzelektronendichte in Schritten von $0,1 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. Bei der Berechnung wurden die Wasserstoffatome H5 und H7 nicht berücksichtigt. Der dargestellte Schnitt enthält den Vierring aus Wassermolekülen in der (100)-Schicht. Zusätzlich sind die verfeinerten Atomlagen angegeben und ein Quadrat markiert den geometrischen Verlauf des Vierrings. Die Maxima der Differenzelektronendichte liegen etwas abseits der direkten Verbindungslinie der Schweratome, auch wenn in der Verfeinerung andere Positionen ermittelt wurden.

Die Maxima der Elektronendichte liegen weiter von der Verbindungslinie der Sauerstoffatome entfernt als schon die verfeinerten Wasserstoffpositionen und schließen einen Winkel von $104(7)^\circ$ ein. Somit liegen die Wasserstoffbrückenbindungen leicht außerhalb der direkten Verbindungslinien der Sauerstoffatome.

6.4 Besetzung und Fehlordnung der Gastmoleküle

Das sich bildende Wirtsgitter ist abhängig von der Größe des Gastmoleküls. Jeder Käfig kann nur Moleküle bis zu einer maximalen Größe aufnehmen. Tabelle 6-1 gibt eine Übersicht über die Größe der Käfige. Kleinere Gastmoleküle können auch die größeren Käfige besetzen, jedoch können umgekehrt zu große Moleküle nicht in die kleineren Käfige gelangen. Sind die Gastmoleküle kleiner als der Käfig, den sie besetzen, wird die Besetzung vollständig sein. Sind Molekül- und Käfigdurchmesser ähnlich, so steigt die Wahrscheinlichkeit für eine nicht-stöchiometrische Zusammensetzung des Gashydrats.

Tabelle 6-1: Freie Durchmesser der Käfige.

Käfig	Durchmesser [Å]	
	min.	max.
5^{12}		4,4
$5^{12}6^2$	4,9	6,0
$5^{12}6^4$		6,8
$4^35^66^3$	4,1	5,2
$5^{12}6^8$	5,8	7,2

Gashydrate mit nur einem Typ von Gastmolekülen werden als ‚Einfache Hydrate‘ bezeichnet. Liegen verschiedene Moleküle nebeneinander vor, so können sich auch ‚Gemischte Hydrate‘ bilden. In diesem Fall sind verschiedenen Käfige

ungeordnet mit den Molekülen besetzt. ‚Doppelhydrate‘ liegen dann vor, wenn jeweils eine Molekülsorte eine Käfigsorte besetzt. Dies ist meistens dann der Fall, wenn die Größen der Moleküle deutlich voneinander abweichen, z.B. beim Doppelhydrat von Methan und Propan in der SII Struktur.

Neben der Besetzungsfehlordnung durch nicht-stöchiometrische Füllung der Käfige und der Substitutionsfehlordnung bei ‚Gemischten Hydraten‘ tritt als drittes Fehlordnungsproblem die dynamische Orientierungsfehlordnung auf. Die dynamische Fehlordnung ist bei den angewandten Methoden zudem nicht unterscheidbar von statistischer Orientierungsfehlordnung, statischer Domänenfehlordnung oder Verzwillingung.^[97]

Bei der Modellierung der Elektronendichte in den Käfigen muss daher ein Modell gefunden werden, dass nicht nur der chemischen Konstitution des Gastmoleküls gerecht wird, sondern auch die drei zu unterscheidenden Arten der Fehlordnung berücksichtigt, soweit das möglich ist.

Die Besetzung des Käfigs durch ein Molekül kann durch einen ‚stöchiometrischen‘ Besetzungsfaktor bestimmt werden, der für alle Teile des Mo-

lekül gleichermaßen verfeinert wird. Es muss aber berücksichtigt werden, dass die Atome des Moleküls sich unter Umständen auf verschiedenen speziellen Lagen befinden. Zudem ist die Orientierungsfehlordnung des Moleküls zu berücksichtigen. Diese Methode führt jedoch nur zu guten Resultaten, wenn ein einfaches Gashydrat vorliegt und das Gesamtmodell entsprechend hochwertig ist.

Mit dem *Squeeze* Algorithmus lassen sich ebenfalls Gesamtelektronenzahlen in Kavitäten finden.^[65,66] Allerdings geben die Autoren an, dass die Datenqualität bis $\theta = 25^\circ$ vollständig sein sollte und der Anteil der Kavitäten 30% der Elementarzelle nicht überschreiten sollte, weshalb auf die Verwendung des Algorithmus verzichtet wurde.

Bei beiden untersuchten gemischten Gashydraten **52** und **53** ist Methan das kleine Molekül, das teilweise auch den jeweils größten Käfig füllen kann. Jedoch ist das Kohlenstoffatom des Methans nicht von Kohlenstoffatomen des Propan und Adamantans zu unterscheiden. Auf die Einbeziehung dieser Substitutionsfehlordnung in die Modelle musste daher verzichtet werden.

Da die Moleküldurchmesser der Gastmoleküle in einigen Fällen, z.B. beim Methan, kleiner ist als der freie Durchmesser der Käfige in denen sie sich befinden, ist die Drehbarkeit der Gastmoleküle nicht eingeschränkt. (siehe Tabelle 6-1) Dieser Befund wird auch von Kernresonanz- und Dielektrizitätsmessungen sowie Neutronenbeugungsexperimenten gestützt.^[82,98] Dementsprechend müssen die Gastmoleküle als freie Rotoren gesehen werden. Es ist möglich, diese vollständige, rotatorische Fehlordnung bei der Verfeinerung durch die Verwendung von symmetrieadaptierten Funktionen für die Strukturfaktoren zu berücksichtigen.^[93,99] Da sich bei den vorliegenden Kristallen mit diesen aufwendigen Methoden keine zusätzlichen Informationen gewinnen lassen, wurde auf ihre Anwendung verzichtet.

Bei den nicht sphärischen Käfigen kann die Rotation auch nur teilweise eingeschränkt sein. Ebenso ist es denkbar, dass schwache C-H \cdots O Wechselwirkungen des Gastes mit dem Wirt zu präferierten Orientierungen führen. Derartige gerichtete Wechselwirkungen zwischen Wirtsgitter und Gast wurden jedoch selbst bei Gastmolekülen wie THF nicht beobachtet, die aufgrund ihrer höheren Polarität dafür geeigneter erscheinen.^[91]

In die Frage der Orientierungsfehlordnung hinein spielt auch die lokale Symmetrie im Käfig. Die vom Wirtsgitter eingenommene Raumgruppe bestimmt bei der erfolgten Datenreduktion und verwendeten Verfeinerungstechnik auch die Punktsymmetrie des Gastmodells, die höher ist als die Punktsymmetrie des Gastes selbst. Zwar wäre es denkbar, den Beitrag

des Gastes zu den Reflexintensitäten getrennt vom Anteil des Wirtsgitters zu betrachten, jedoch ist die Qualität der vorliegenden Daten dafür nicht ausreichend.

Im Folgenden sollen die verwendeten Fehlordnungsmodelle in den untersuchten Gashydraten dargestellt werden. Dabei wird zunächst auf der Grundlage der gefundenen Elektronendichte im Käfig zunächst ein Modell formuliert, das diese Elektronendichte wiedergeben kann. Wichtige Einflussgrößen sind das Verhältnis von Käfiggröße und Raumbedarf der chemischen Struktur und die sich daraus entwickelnde statische oder dynamische Fehlordnung. Darauf folgt die Adaption zu einem Verfeinerungsmodell, das nicht notwendigerweise der chemischen Konnektivität folgt. Bei der Adaption ist besonders zu berücksichtigen, dass die Anzahl der verwendeten Parameter und die Datenqualität einander angemessen sind. Im Zweifelsfall wird das einfachere Verfeinerungsmodell gewählt. Wenn möglich wird die Bedeutung der Ergebnisse der Verfeinerung für das diskutierte Modell dargestellt.

6.4.1 Methanhydrat

Methan in Dodekaederkäfig

Im Gashydrat des Methans **49** liegt im kleineren 5^{12} Käfig ein fehlgeordnetes Methanmolekül vor. (siehe Abbildung 6-6) Die Verteilung der Elektronendichte kann zustande kommen durch ein frei rotierendes Methanmolekül im Zentrum des Käfigs. Der freie Durchmesser des Dodekaeders beträgt $4,4 \text{ \AA}$, der maximale Durchmesser des Methans $d_M = 4,3 \text{ \AA}$.

Die spezielle Lage **a** $(0,0,0)$ und $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ wurde mit einem Kohlenstoffatom besetzt. Der Besetzungsfaktor wurde entsprechend der speziellen Lage angepasst, jedoch nicht verfeinert, da er nahe bei 1 liegt. Die Fehlordnung der Wasserstoffatome wurde durch ein in der Fourierkarte lokalisierendes Elektronendichtemaximum modelliert. Durch die $m\bar{3}$ Symmetrie des Dodekaeders gelangt das Wasser-

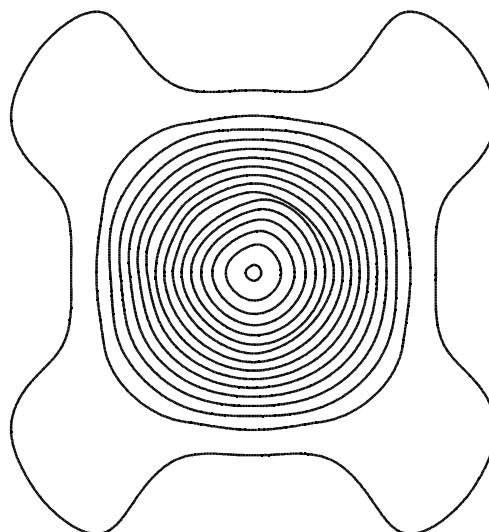


Abbildung 6-6: Methanhydrat **49**, Elektronendichtekarte des Dodekaeders in der yz-Ebene. Die Linien entsprechen jeweils $0,4 \text{ e\AA}^{-3}$. Die Ausbuchtungen bei $0,4$ bis $0,8 \text{ e\AA}^{-3}$ geben angenähert die Lage der fehlgeordneten Wasserstoffatomen wieder.

stoffatom auf zwölf Positionen um das zentrale Kohlenstoffatom. Der Abstand von Kohlenstoffatom zu Wasserstoffatomen verfeinert sich zu $d = 1,18(5) \text{ \AA}$.

Methan im Tetrakaidekaederkäfig

Im Gashydrat des Methans **49** liegt im groeren $5^{12}6^2$ Käfig ein fehlgeordnetes Methanmolekül vor. Die Elektronendichtekarten zeigen, dass die Elektronendichte im Käfig die Form eines parallel zu den hexagonalen Flächen abgeflachten Ellipsoids hat. (siehe Abbildung 6-7) Diese Form wird auch von den anisotropen Versetzungsparametern eines im Zentrum sitzenden Kohlenstoffatoms bestätigt. Eine derartige Form wird u.a. verursacht von einem sich in der Ebene zwischen den beiden Hexagonalen bewegend und rotierenden Methanmolekül, ähnlich wie dies für das Chlor im Chlorhydrat vorgeschlagen wurde.^[89] Räumlich ist eine derartige Drehung leicht möglich, da der freie Durchmesser des Tetrakaidekaeders in der Ebene maximaler Ausdehnung $d_T = 6 \text{ \AA}$ beträgt und der des Methanmoleküls lediglich $d_M = 4,3 \text{ \AA}$.

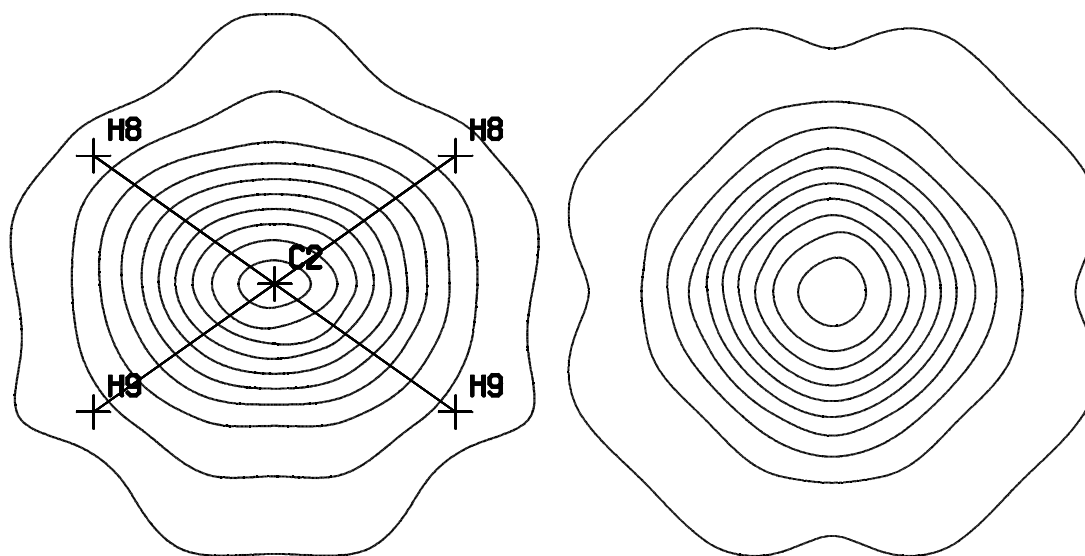


Abbildung 6-7: Methanhydrat **49** links: Karte der Elektronendichte im Tetrakaidekaeders in der Spiegelebene. Die Linien entsprechen jeweils $0,4 \text{ e\AA}^{-3}$. Die Positionen der Atome des Verfeinerungsmodells sind angegeben. Die Ausbuchtungen im oberen und unteren Bereich sind in diesem Modell nicht erfasst. rechts: Karte der Elektronendichte im Tetrakaidekaeder senkrecht zur vierzähligen Achse. Die Linien entsprechen jeweils $0,4 \text{ e\AA}^{-3}$.

Es wurden verschiedene diese Bewegung wiedergebenden Fehlordnungsmodelle verfeinert. Jedoch zeichneten sie sich in den wichtigsten Gütekriterien der Verfeinerung nicht deutlich gegenüber einem einfachen Modell eines im Zentrum der Kavität fixierten Kohlenstoffatoms mit hohen anisotropen Versetzungsparametern aus. Daher wurde das einfache Modell beibehalten. Dieses Vorgehen wird von einer Untersuchung zur inelastischen Neutronenbeugung gestützt, die zeigt, dass durch die zeitliche und räumliche Mittlung der Wasserstoffatompositionen in Beugungsexperimenten sich nur begrenzt Informationen zur Fehlordnung im Methanhydrat gewinnen lassen.^[98]

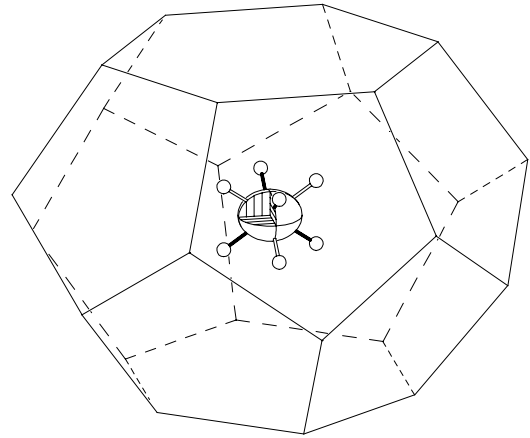


Abbildung 6-8: Methanhydrat **49**, Lage der idealisierten Wasserstoffatome relativ zum Tetrakaidekaderkäfing. Die Wasserstoffatome bilden die Ecken eines Würfels und haben die Anordnung zweier um 90° gegeneinander verdrehter Methanmoleküle, die hier durch volle und offene Bindungen unterschieden werden.

Die Fehlordnung der Wasserstoffatome wurde durch zwei Atompositionslagen modelliert, die durch die $\bar{4}m2$ Symmetrie des Tetrakaidekaeders die acht Ecken eines Würfels um das zentrale Kohlenstoffatom besetzten und mit ihm zwei fehlgeordneten Methanmolekülen entsprechen, die um 90° gegeneinander verdreht sind. (siehe Abbildung 6-8) Eine derartige grundsätzlich kubische Symmetrie der Fehlordnung bestätigen Pulvermessungen an deuterierten Methanhydraten.^[94] Der Abstand vom Kohlenstoffatom zu jedem Wasserstoffatom wurde mit $d = 1,00 \text{ \AA}$ entsprechend dem erwarteten Wert bei der Messtemperatur gewählt. Der Besetzungsfaktor wurde entsprechend der speziellen Lage und der Fehlordnung angepasst, die Besetzung kann jedoch als vollständig angenommen werden.

6.4.2 Ethinhydrat

Ethin im Dodekaederkäfig

Im Gashydrat des Ethins **50** liegt im 5^{12} Käfig ein fehlgeordnetes Ethinmolekül vor. Abbildung 6-9 stellt die Elektronendichteverteilung in der yz-Ebene des Dodekaederkäfigs dar. Deutlich ist zu erkennen, dass die Elektronendichte in der Käfigmitte ein flaches Maximum oder Plateau bildet. Auch liegt keine Kugelsymmetrie vor. Dies liegt darin begründet, dass das Ethinmolekül mit einer Länge von $5,5 \text{ \AA}$ zu groß ist, um frei in dem Käfig mit einem Minimaldurchmesser von $4,4 \text{ \AA}$ rotieren zu können.

Es wurden aus der Fourierkarte zwei Positionen für Kohlenstoffatome bestimmt, die jeweils zusammen mit einem inversionssymmetrisch gelegenen Kohlenstoffatom ein Ethinmolekül bilden. Der Abstand vom Zentrum des Käfigs wurde für beide Kohlenstoffatome auf den gleichen Wert eingeschränkt und führt zu einer Kohlenstoff–Kohlenstoff Bindungslänge von $1,24(4) \text{ \AA}$.

Das erste Kohlenstoffatom C1 liegt auf einer speziellen Lage $f(x,0,0)$ und führt zu einer Ausrichtung des Ethinmoleküls auf eine Sauerstoff-Sauerstoff Bindung. In Abbildung 6-9 liegt es waagrecht und senkrecht in der Papierebene. Das zweite Kohlenstoffatom C2 liegt auf einer speziellen Lage $k(0,y,z)$. Seine Position wurde bei der Verfeinerung so eingeschränkt, dass das Ethinmolekül auf die pentagonalen Flächen des Dodekaeders ausgerichtet bleibt. Zu beiden Kohlenstoffatomen konnten keine Wasserstoffatompositionen gefunden werden, die zu einer Verbesserung der Verfeinerung geführt hätten.

Durch die $m\bar{3}$ Symmetrie der Lage gelangen die Kohlenstoffatome auf 20 Positionen um das Zentrum des Käfigs. Eine derartige Fehlordnung der Kohlenstoffatome führt zur Bildung eines sehr flachen Maximums in der Elektronendichtekarte.

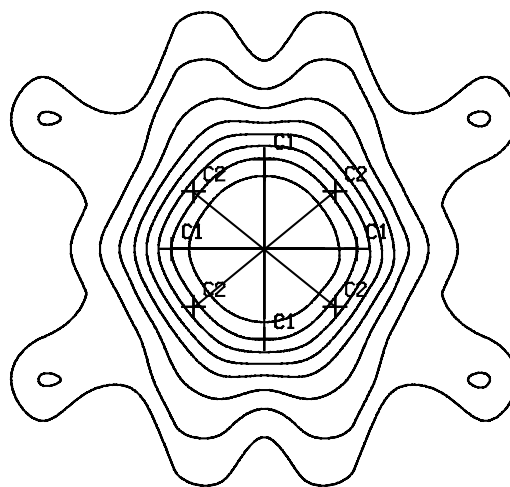


Abbildung 6-9: Ethinhydrat **50**, Karte der Elektronendichte im Dodekaeder in der yz-Ebene. Die Linien entsprechen jeweils $0,2 \text{ e\AA}^{-3}$. Deutlich ist ein Plateau in der Käfigmitte zu erkennen. Zudem ist die Elektronendichte nicht kugelsymmetrisch verteilt. Die freie Rotation des Ethinmoleküls ist eingeschränkt.

Die einzelnen Besetzungsfaktoren sind miteinander umgekehrt linear korreliert und daher für sich alleine wenig aussagekräftig. Ihre Summe jedoch beträgt 0,6(1). Dies bestätigt die generelle Regel, dass Käfige, die zu klein für die Gastmoleküle sind, nicht stöchiometrisch besetzt werden.

Ethin im Tetrakaidekaederkäfig

Im Gashydrat des Ethins **50** liegt im $5^{12}6^2$ Käfig ein fehlgeordnetes Ethinmolekül vor. Abbildung 6-10, links, zeigt die Elektronendichte senkrecht zu den Ebenen der Hexagone. Die Elektronendichtekarte hat zwei Maxima, die zu einem Torus gehören, wie die Karte der Elektronendichte einer parallelen Ebene zwischen den Hexagonen in Abbildung 6-10, rechts, zeigt. Der Torus ist unregelmäßig mit vier Maxima, die der Punktsymmetrie $\bar{4}m2$ des Tetrakaidekaeders entsprechen. Die deutlichen Ausbuchtungen nach oben und unten in Abbildung 6-10, links, zeigen, dass der Torus überlagert wird von weiterer Elektronendichte entlang der vierzähligen Achse.

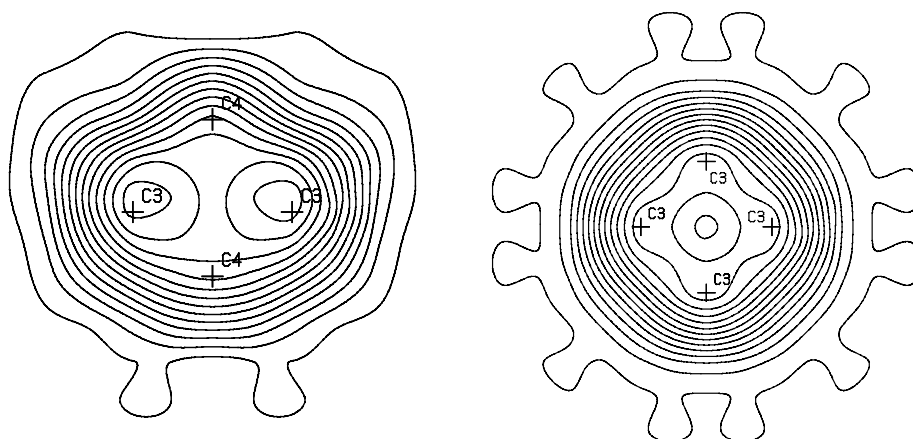


Abbildung 6-10: Ethinhydrat **50** links: Karte der Elektronendichte im Tetrakaidekaeder senkrecht zu den Hexagonebenen. Die Linien entsprechen jeweils $0,2 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. In der Mitte sind zwei Maxima zu erkennen, die den Atompositionen des dritten Kohlenstoffatoms entsprechen. rechts: Karte der Elektronendichte im Tetrakaidekaeder zwischen den Ebenen der Hexagone. Die Linien entsprechen jeweils $0,2 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. In der Mitte ist eine Senke von $0,4 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ relativ zum Maximum bei $2,6 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ zu erkennen. Die Atompositionen des dritten Kohlenstoffatoms sind eingezeichnet, sie befinden sich jedoch noch $0,1 \text{ \AA}$ über oder unter der Bildebene.

Diese Verteilung der Elektronendichte kann zustande kommen durch ein zwischen den Ebenen der Hexagone rotierendes Ethinmolekül. Eine derartige Rotation ist leicht möglich, da der Durchmesser des Käfigs in der Äquatorialebene mindestens $5,7 \text{ \AA}$ beträgt, $0,2 \text{ \AA}$ mehr als die Länge des

Ethinmoleküls. Es muss aber alternativ in einigen Käfigen auch eine Orientierung besetzt sein, in der die Ethinmoleküle senkrecht oder nahezu senkrecht zu den Ebenen der Hexagone, d.h. in Richtung der Pole des Käfigs, stehen. Der Abstand der Hexagone selbst ist 5,9 Å. Der kürzeste freie Durchmesser im Käfig zum Wechsel aus polarer in äquatoriale Lage für ein Ethinmolekül beträgt 5,4 Å und ist nur sehr wenig kürzer als die Länge des Ethinmoleküls mit 5,5 Å. Der nahezu ungehinderte Übergang zwischen den beiden Ausrichtungen spiegelt sich darin wieder, dass für die polare Anordnung kein separates Maximum in der Elektronendichtekarte gefunden werden kann.

Die Elektronendichte wurde durch zwei Kohlenstoffatome modelliert, deren Position der Fourierkarte entnommen wurde. Die Entfernung dieser Kohlenstoffatome vom Zentrum des Käfigs wurde so eingeschränkt, dass sie zusammen mit ihrem Symmetrieäquivalent eine Kohlenstoff–Kohlenstoff Bindungslänge von 1,15(1) Å erhalten. Die anisotropen Versetzungsparameter wurden frei verfeinert. Das erste Kohlenstoffatom besetzt die spezielle Lage **k** (0, y, x), seine anisotropen Versetzungsparameter folgen der Elektronendichte des oben beschriebenen Torus.

Das zweite Kohlenstoffatom hat die spezielle Lage **h** (x, ½, 0). Seine anisotropen Versetzungsparameter weisen einen hohen Anteil parallel zu der Ebene der Hexagone auf. (siehe Abbildung 6-11) Dies deutet darauf hin, dass Anteile der Fehlordnung auch oberhalb und unterhalb der Äquatorialebene liegen. Hinzufügen weiterer Atome zum Modell ließ dieses entweder instabil werden oder führte, im Fall der Protonen, nicht zu einer Verbesserung. Das gefundene Verfeinerungsmodell besitzt Ähnlichkeit mit dem Modell, das McMullan und Jeffrey für Ethylenoxid angegeben haben.^[90]

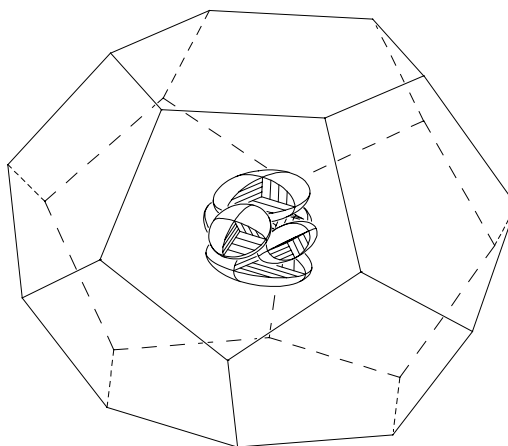


Abbildung 6-11: Ethinhydrat **50**, Lage der Kohlenstoffatome des Verfeinerungsmodells relativ zum Tetrakaidekaederkäfig.

Die einzelnen Besetzungsfaktoren sind miteinander umgekehrt linear korreliert und daher für sich alleine wenig aussagekräftig, auch wenn erkennbar ist, dass die äquatoriale Lage dreimal häufiger besetzt ist als die polare Lage. Die Summe der Besetzungsfaktoren beträgt 1,1(1). Im Gegensatz zum Dodekaederkäfig des Ethinhydrats **50** ist der Tetrakaidekaeder somit stöchiometrisch besetzt.

6.4.3 Propanhydrat

Im reinen Propanhydrat **51** ist das Propanmolekül zu groß um den kleineren Dodekaederkäfing zu füllen. Dementsprechend erscheint der Dodekaederkäfing in der Verfeinerung mit einer Restelektronendichte von lediglich $0,14 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, was darauf deutet, dass er unbesetzt ist.

Propan im Hexakaidekaederkäfing

Im Hexakaidekaederkäfing $5^{12}6^4$ des Propanhydrats **51** liegt ein fehlgeordnetes Propanmolekül vor. Die Symmetrie des Polyeders ist $\bar{4}3m$. Abbildung 6-12 zeigt die Elektronendichtekarte entlang der beiden Achsen. (Die vierzählige Achse steht senkrecht, die kubische läuft diagonal.)

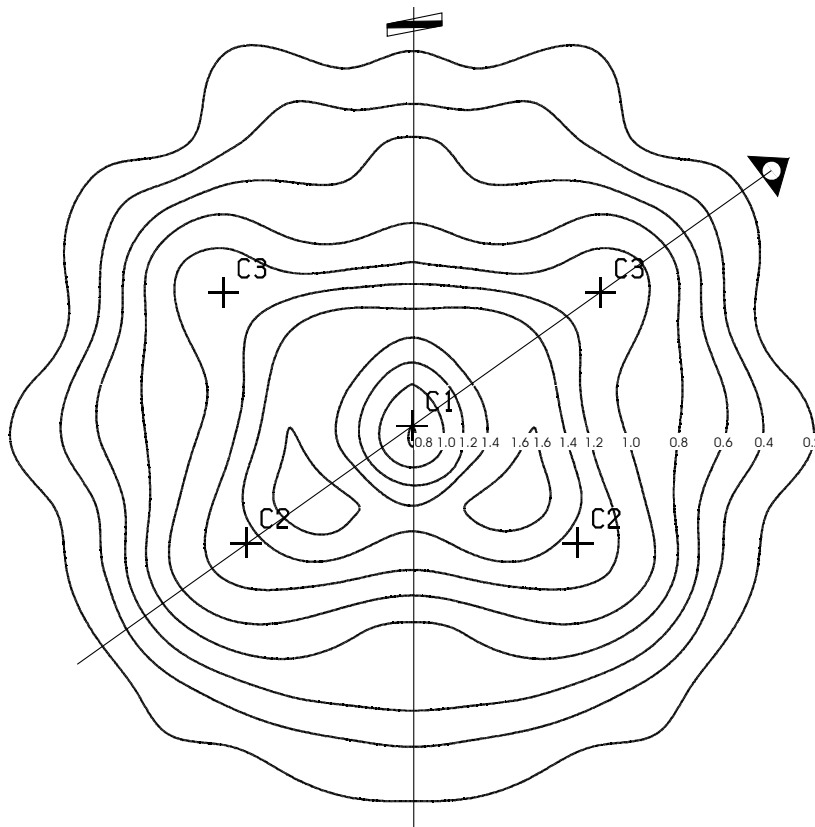


Abbildung 6-12: Propanhydrat 51 Die Elektronendichteverteilung im Hexakaidekaederkäfing in Schritten von $0,2 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ in der Ebene der beiden Symmetrieachsen. Zudem sind die Lagen der später verfeinerten Kohlenstoffatome angegeben. Die in Richtung C2 liegenden Maxima haben einen Wert von $1,6 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, im Zentrum bei C1 liegt ein lokales Minimum mit $0,8 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. Die Verteilung der Elektronendichte gibt die tetraedrische Symmetrie des Käfigs wieder, ohne sehr von der Kugelsymmetrie abzuweichen.

Es zeigt sich, dass die Elektronendichte nahezu Kugelsymmetrie hat und nur leicht der doppelt-tetraedrischen Symmetrie des Käfigs folgt.

Bemerkenswert ist, dass im Zentrum des Käfigs mit $0,8 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ein lokales Minimum der Elektronendichte gegenüber dem Maximum bei $1,6 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ besteht. Eine entsprechende Verteilung der Elektronendichte konnte beim Hydrosulfid Doppelhydrat des THF gefunden werden.^[91]

Die Verteilung der Elektronendichte deutet auf eine fast völlig freie Rotation des Gastmoleküls im annähernd sphärischen $5^{12}6^4$ Käfig hin. Die ist auch zu erwarten, da der freie Durchmesser des Käfigs $6,8 \text{ \AA}$ beträgt und das Propanmolekül eine maximale Ausdehnung von $6,3 \text{ \AA}$ besitzt. Die Größenverhältnisse sind in Abbildung 6-13 dargestellt.

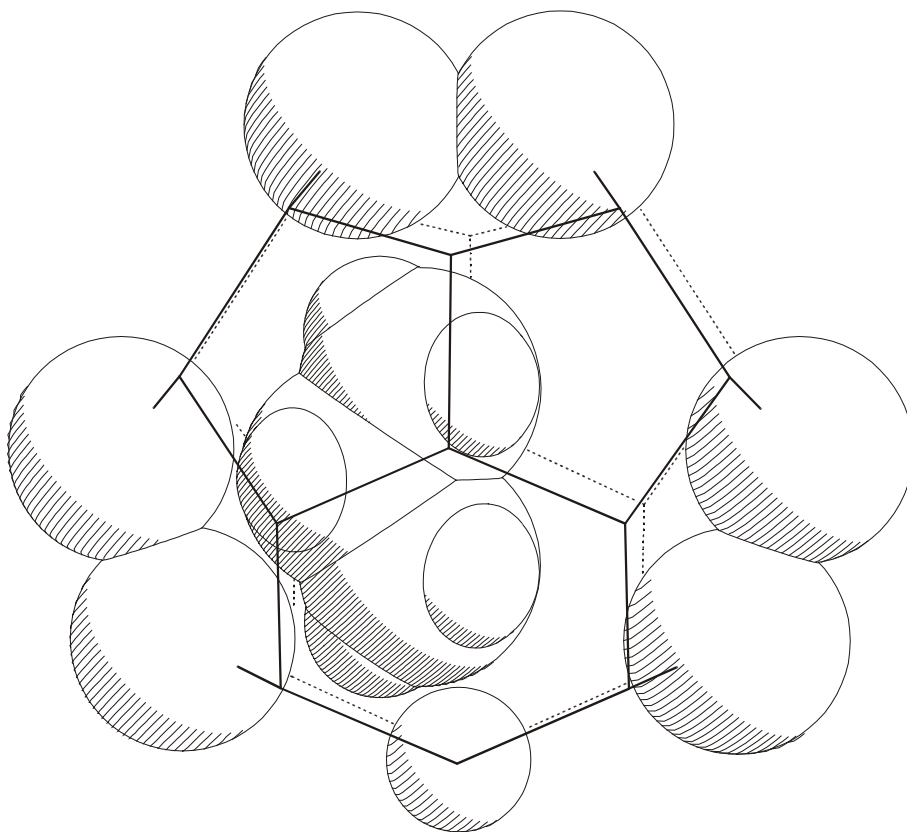


Abbildung 6-13: Propanhydrat **51**. Zu den Größenverhältnissen im Hexakaidekaederkäf. Die Sauerstoffatome in der Papierebene und das Propanmolekül sind mit ihren van der Waals-Radien gezeichnet. Der kleinere Kreis am unteren Bildrand deutet den ‚Radius‘ der aus der Papierebene ragenden Sauerstoff-Sauerstoffbindung an. Die Kavität ist groß genug, um das Molekül in beliebiger Orientierung aufzunehmen.

Die Elektronendichte wurde mit drei Kohlenstoffatomen modelliert, deren Position aus der Fourierkarte herausgelesen wurde. Die Positionen, Besetzungsfaktoren und anisotropen Versetzungsparameter der Kohlenstoffatome wurden frei verfeinert, jedoch mussten die Parameter bis zum Ende der Verfeinerung wechselweise festgehalten werden.

Das Elektronendichteminimum im Zentrum deutet darauf hin, dass dort kein Atom sitzt. Dennoch wurde die zentrale spezielle Lage a ($1/8, 1/8, 1/8$) mit einem Wasserstoffatom mit hohem isotropen Temperaturfaktor besetzt, da in keinem anderen Fall die Verfeinerung stabil blieb.[§] Die Elektronenzahl, die durch dieses Atom repräsentiert wird, entspricht 6(6) Elektronen.

Das erste Kohlenstoffatom sitzt auf der speziellen Lage e (x, x, x) und repräsentiert 1,6(7) Kohlenstoffatome, das zweite Atom sitzt ebenfalls auf der speziellen Lage e (x, x, x), jedoch auf der gegenüberliegenden Seite des Zentrums und repräsentiert 1,4(7) Kohlenstoffatome und das dritte Atom sitzt auf der speziellen Lage f ($x, 1/8, 1/8$) und repräsentiert 0,3(3) Kohlenstoffatome. Die anisotropen Versetzungsparameter folgen dem Verlauf einer Hohlkugel um das Zentrum.

Die Summe der Besetzungsfaktoren, korrigiert entsprechend der Fehlordnung und der speziellen Lagen, entspricht 1,3(7) Propanmolekülen in dem Käfig. Alle Besetzungsfaktoren und Versetzungsparameter zeigen hohe Korrelation miteinander, was die ebenfalls hohen Standardabweichungen erklärt.

6.4.4 Gemischtes Hydrat

Methan im Dodekaederkäfig

Im gemischten Gashydrat von Methan und Propan **52** liegt im kleineren 5¹² Käfig ein vollständig fehlgeordnetes Methanmolekül vor. Die spezielle Lage d wurde mit einem Kohlenstoffatom besetzt. Der Besetzungsfaktor und die anisotropen Temperaturfaktoren wurden frei verfeinert. Unter Berücksichtigung der speziellen Lage ist der Besetzungsfaktor 0,93(2), was einer nahezu vollen Besetzung der Kavität mit einem Methanmolekül entspricht.

Die Fehlordnung wurde durch zwei aus der Fourierkarte lokalisierte Wasserstoffatome modelliert. Durch die $m\bar{3}$ Symmetrie des Dodekaeders gelangen die Wasserstoffatome auf vierzehn Positionen um das zentrale Kohlenstoffatom. Der Abstand von Wasserstoffatomen und zentralem Kohlenstoffatom wurde auf $d = 1,00(5)$ Å festgehalten. Auch die isotropen Temperaturfaktoren wurden festgehalten, während die Besetzungsfaktoren frei gegeneinander zu einer Summe von vier Wasserstoffatomen verfeinern konnten.

[§] Das Vorgehen entspricht der Modellierung des fehlgeordneten Ethinmoleküls in der Packung des 2,6-Di-*tert*-butylpyridins.

Fehlordnung im Hexakaidekaederkäfing

Die Fehlordnung im Hexakaidekaederkäfing des gemischten Hydrats zeigt erwartungsgemäß deutliche Ähnlichkeit mit demselben Käfig im Propanhydrat **51**. Dennoch ist ein entscheidender Unterschied festzustellen. Die Elektronendichtekarte in Abbildung 6-14 zeigt wieder eine im wesentlichen kugelsymmetrische Verteilung mit geringer Orientierung entsprechend der Lagesymmetrie $\bar{4}3m$. Jedoch liegt in diesem Fall im Zentrum kein lokales Minimum der Elektronendichte sondern das globale Maximum.

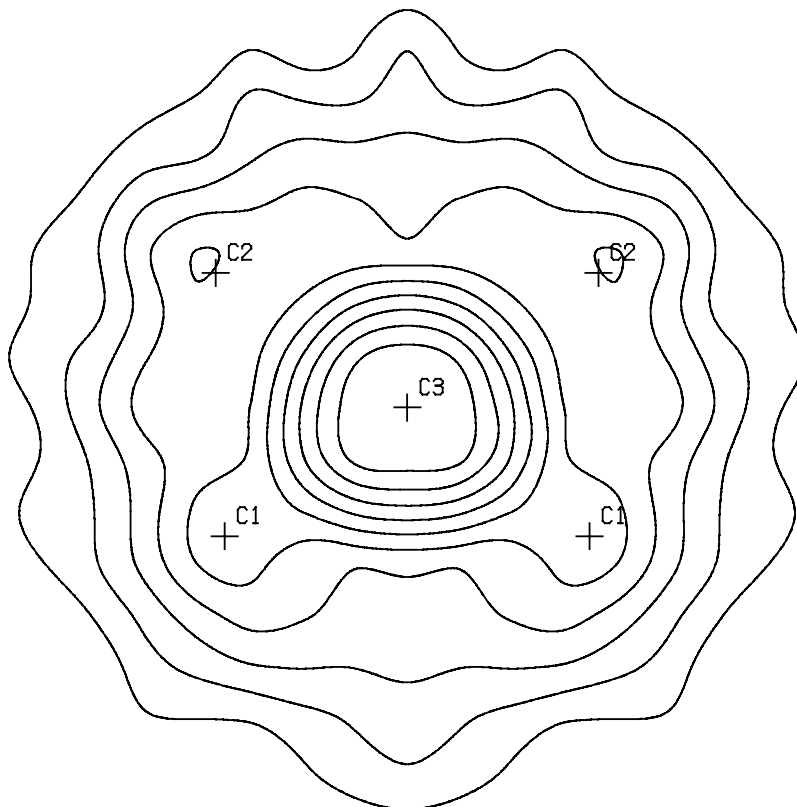


Abbildung 6-14: Gemischtes Hydrat Propan, Methan, Ethanol **52**. Die Elektronendichteverteilung im Hexakaidekaederkäfing in Schritten von $0,2 \text{ eÅ}^{-3}$ in der Ebene der beiden Symmetrieachsen. Zudem sind die Lagen der später verfeinerten Kohlenstoffatome angegeben. Das im Zentrum bei C3 liegende Maximum hat eine Elektronendichte von $2,0 \text{ eÅ}^{-3}$. Die Verteilung der Elektronendichte gibt die tetraedrische Symmetrie des Käfigs wieder ohne sehr von der Kugelsymmetrie abzuweichen.

Als Modell wurde wieder ein vollständig fehlgeordnetes Molekül Propan angenommen. Hierbei wurde vernachlässigt, dass die Kavität teilweise oder vollständig auch durch Ethanolmoleküle oder Methanmoleküle besetzt sein könnte.

Das erste Kohlenstoffatom sitzt auf der speziellen Lage $e(x,x,x)$ und repräsentiert 2,5(4) Kohlenstoffatome, das zweite Atom sitzt ebenfalls auf der

speziellen Lage e (x,x,x), jedoch auf der gegenüberliegenden Seite des Zentrums und repräsentiert 1,7(4) Kohlenstoffatome und das dritte Atom sitzt auf der speziellen Lage a ($\frac{1}{8},\frac{1}{8},\frac{1}{8}$) im Zentrum des Käfigs und repräsentiert 0,9(1) Kohlenstoffatome. Die Summe der Besetzungsfaktoren, korrigiert entsprechend der Fehlordnung und der speziellen Lagen, entspricht 5,1(9) Kohlenstoffatomen bzw. 1,7(3) Propanmolekülen im Käfig. Wieder sind die Besetzungsfaktoren und Versetzungsparameter stark miteinander korreliert.

Die Unterschiede in der beobachteten Elektronendichte zwischen dem Propanhydrat **51** und dem gemischten Hydrat **52** sind vermutlich in einer Substitutionsfehlordnung von Propan gegenüber Methan im Hexakaidekaederkäfig begründet. Hierdurch wird die zentrale Position im Käfig stärker besetzt. Andererseits ist die Gesamtelektronenzahl im Käfig mit 5,1(9) Kohlenstoffatomen so hoch, dass sie nicht durch eine Besetzung mit Methan zustande kommen kann. Dies zeigt, dass Details der Fehlordnung durch die Einkristallstrukturanalyse alleine nicht vollständig geklärt werden können. Eine Besetzung des Hexakaidekaederkäfigs mit zwei Molekülen kann bei dem verwendeten Partialdruck der Gase ausgeschlossen werden.

Zudem kann die Messtemperatur einen Einfluss auf die Beweglichkeit des Propanmoleküls haben. Im Propanhydrat lag die Messtemperatur 40 K niedriger als im Fall des gemischten Hydrats, was eine geringere Beweglichkeit des Moleküls im Käfig bedingt und eine Orientierung an den Wänden des Käfigs bevorzugt.

6.4.5 Adamantan im hexagonalen Hydrat

Neben dem Adamantan, das die Wirtstruktur des hexagonalen Hydrats ermöglicht, wurde Methan als Hilfgas eingesetzt.

Methan im Dodekaederkäfig

Der Dodekaederkäfig 5^{12} des Hydrats **53** ist mit einem vollständig fehlgeordneten Methanmolekül besetzt. Die Lagesymmetrie mmm dieses Dodekaeders, gegenüber $3m$ bei den Dodekaedern der Hydrate SI und SII, zeigt sich auch in den Karten der Elektronendichte. (siehe Abbildung 6-15) Die spezielle Lage f ($\frac{1}{2},0,0$), ($0,\frac{1}{2},0$) und ($\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$) wurde mit einem Kohlenstoffatom besetzt. Der Besetzungsfaktor und die Versetzungsparameter wurden frei verfeinert. Der Besetzungsfaktor konvergierte, korrigiert entsprechend der speziellen Lage, gegen 0,92(2), was auf eine volle Besetzung des Käfigs durch Methan hindeutet.

Die Fehlordnung der Wasserstoffatome wurde nicht frei verfeinert, sondern durch ein Modell angenähert, bei dem die Position eines Protons so ge-

wählt wurde, dass es durch die *mmm* Symmetrie mit einem Abstand von 1 Å in eine kubische Umgebung um das zentrale Kohlenstoffatom gelangt. Der Besetzungsfaktor wurde frei verfeinert und entspricht, korrigiert entsprechend der Fehlordnung, viermal 0,7(1) Wasserstoffatomen im Käfig. Die Differenz zum Besetzungsfaktor des Kohlenstoffatoms erklärt sich durch die Mängel des verwendeten Modells.

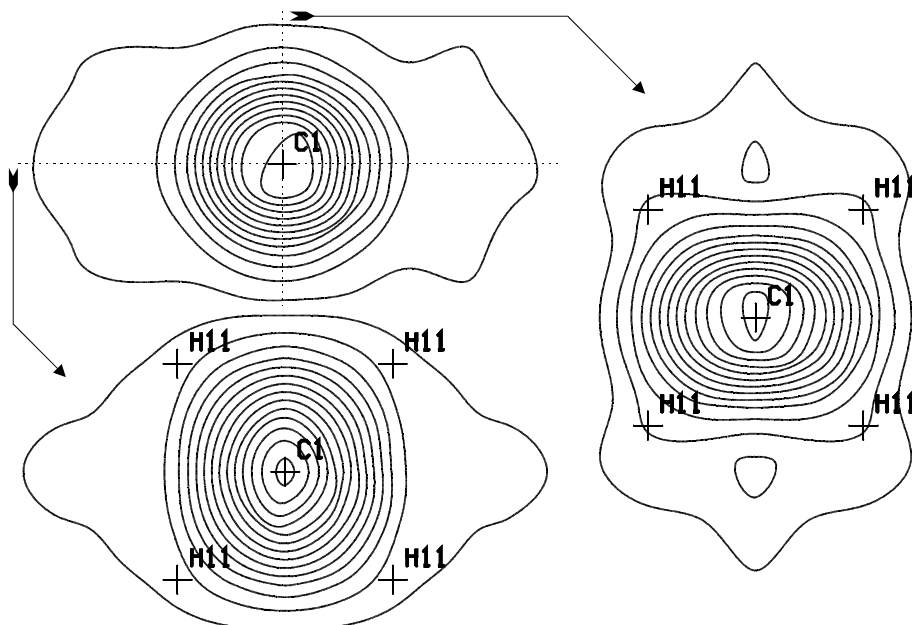


Abbildung 6-15: Adamantanhydrat **53** Elektronendichte im Dodekaederkäfig 5^{12} in Schritten von $0,5 \text{ eÅ}^{-3}$. Die dargestellten Schnitte folgen der *mmm*-Symmetrie in den folgenden Schichten. links oben: (001), links unten: ($1\bar{2}1$) und rechts: (100). Das Maximum der Elektronendichte ist im Käfig zentriert. Zusätzlich sind die verfeinerten Atomlagen angegeben. Das eingesetzte Modell der Wasserstoffatompositionen gibt die Verteilung der Elektronendichte nicht vollständig wieder.

Methan im irregulären Dodekaeder

Auch der unregelmäßige Dodekaederkäfig ist mit einem vollständig fehlgeordneten Methanmolekül besetzt. Die Elektronendichte zeigt die $\bar{6}2m$ -Symmetrie des Käfigs. (siehe Abbildung 6-16) Der Besetzungsfaktor und die anisotropen Versetzungsparameter des in die spezielle Lage d ($\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}$) und ($\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}$) gesetzten Kohlenstoffatoms wurden frei verfeinert. Der Besetzungsfaktor, korrigiert entsprechend der speziellen Lage, ist 0,872(17).

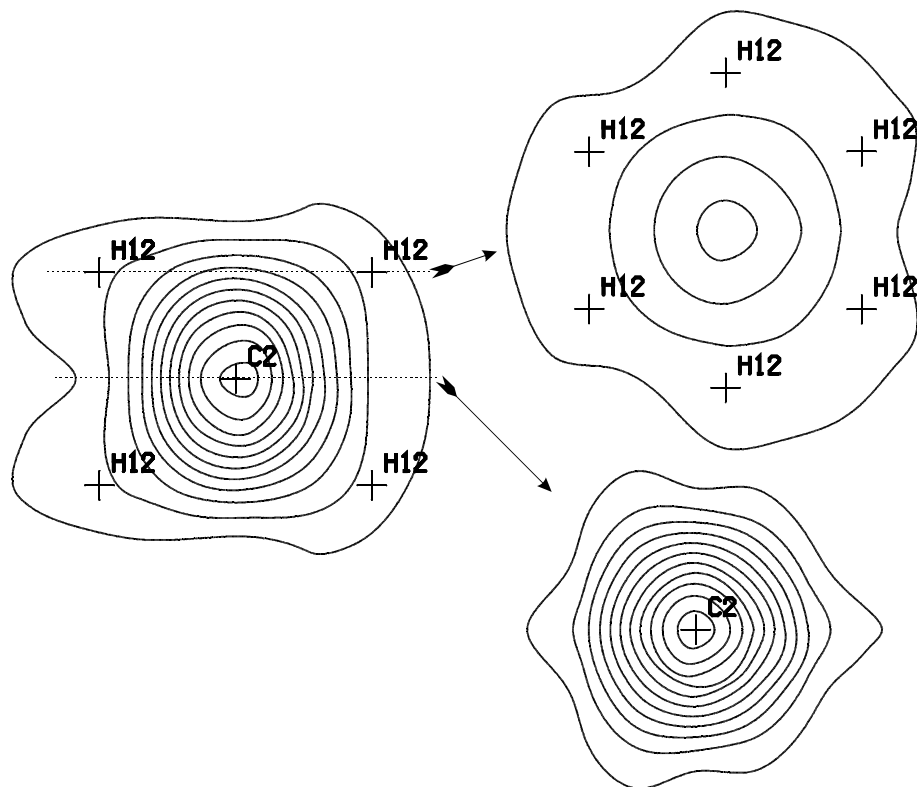


Abbildung 6-16: Adamantanhydrat **53** Elektronendichte im unregelmäßigen Dodekaederkäfig $4^35^66^3$ in Schritten von $0,5 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. Die dargestellten Schnitte folgen der $\bar{6}2m$ -Symmetrie in den folgenden Schichten. links: (110), rechts oben: (00^s) und rechts unten: (002). Das Maximum der Elektronendichte ist im Käfig zentriert. Zusätzlich sind die verfeinerten Atomlagen angegeben.

Die Fehlordnung wurde entsprechend dem Vorgehen beim Dodekaederkäfig mit einem Modell angenähert, das hier zu einer hexagonal prismatischen Verteilung der fehlgeordneten Wasserstoffatome um das zentrale Atom führt. Der Besetzungs- und Temperaturfaktor des Wasserstoffatoms wurde an die entsprechenden Werte des Kohlenstoffatoms geknüpft.

Adamantan im Ikosaeder

Im Ikosaederkäfig des Hydrats **53** liegt ein fehlgeordnetes Adamantanmolekül vor. Die Karten der Elektronendichte in Abbildung 6-17 zeigen, dass das Molekül nicht vollständig fehlgeordnet ist, sondern diskrete Fehlordnungspositionen einnimmt. Dies deutet darauf hin, dass die freie Rotation des Moleküls im Käfig eingeschränkt ist, und wird durch Überlegungen zur Geometrie von Wirt und Gast gestützt.

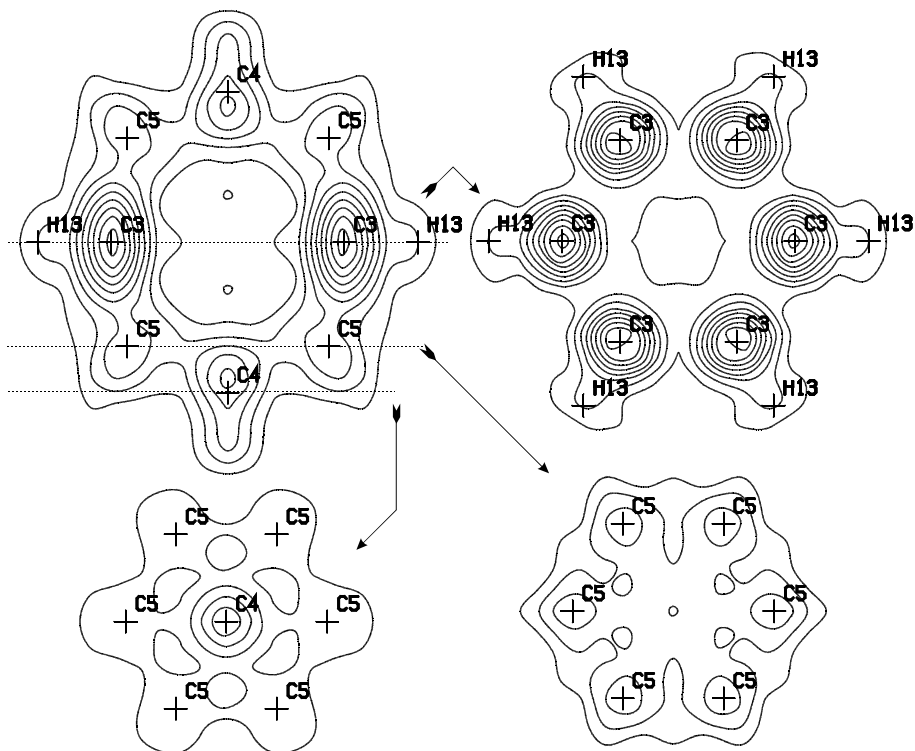


Abbildung 6-17: Adamantanhydrat **53** Elektronendichte im Ikosaederkäfig $5^{12}6^8$ in Schritten von $0,5 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. Die dargestellten Schnitte folgen der $6/mmm$ -Symmetrie in den folgenden Schichten. Links oben: $(\bar{1}21)$, rechts oben: (002) , rechts unten: parallel zu (002) auf Höhe von C5 und links unten: parallel zu (002) auf Höhe von C4. Zusätzlich sind die verfeinerten Atomlagen angegeben.

Der Ikosaederkäfig hat um seine Längsachse in der Mitte noch einen freien Durchmesser von $7,2 \text{ \AA}$, der zu den Polen hin jedoch schnell abnimmt. $2,5 \text{ \AA}$ über der Äquatorebene beträgt er nur noch $5,8 \text{ \AA}$. Das Adamantanmolekül hat einen maximalen Durchmesser von $7,1 \text{ \AA}$, dieser verringert sich jedoch nicht in dem selbem Maß, wie der freie Durchmesser des umgebenden Käfigs. $2,5 \text{ \AA}$ über der maximalen Ausdehnung beträgt er immer noch $6,5 \text{ \AA}$. Dementsprechend ist eine freie Rotation nicht möglich.

Die Fehlordnung des Adamantanmolekls wurde durch drei voneinander unabhängige Kohlenstoffatome modelliert. Die Positionen dieser Kohlenstoffatome wurden aus der Fourierkarte entnommen und frei verfeinert. Dieses Vorgehen wurde gegenüber der Verfeinerung eines starren Adamantanmodells bevorzugt, da die Abstände der Maxima in den Elektronendichtekarten deutlich von den erwarteten Kohlenstoff-Kohlenstoffbindungsabstnden im Adamantan abweichen.

Das erste Kohlenstoffatom liegt in der speziellen Lage m ($x, 2x, \frac{1}{2}$) in der Äquatorebene des Ikosaeders. Sein Besetzungsfaktor entspricht unter Berücksichtigung von spezieller Lage und Fehlordnung $0,84(3)$ Kohlenstoffatomen. Das zweite Kohlenstoffatom in der speziellen Lage e ($0,0,z$) am

Pol des Ikosaeders hat einen entsprechend korrigierten Besetzungsfaktor von 0,97(6). Das dritte Kohlenstoffatom besetzt die spezielle Lage o ($x, 2x, z$) mit einem korrigierten Besetzungsfaktor von 1,81(7).

Der Besetzungsfaktor des dritten Kohlenstoffatoms ist zwar deutlich höher, als durch die angenommene Fehlordnung (s.u.) erreicht werden könnte, jedoch beträgt die Summe der Besetzungsfaktoren nur 9(1), so dass die volle Besetzung des Käfigs mit einem Adamantanmolekül $C_{10}H_{16}$ nicht überschritten wird.

In der Ebene des ersten Kohlenstoffatoms fand sich in der Fourierkarte auch ein Maximum der Restelektronendichte, das innerhalb der Verfeinerung stabil genug war, um einem Wasserstoffatom zugeordnet zu werden, das auf die Zentren der Hexagonalen Flächen zeigt. Weitere Wasserstoffatome konnten nicht sicher identifiziert werden.

In Abbildung 6-18, links, sind die Lagen und die Versetzungsparameter aller Atome dargestellt. Auf der rechten Seite der Abbildung ist ein statisches Fehlordnungsmodell aufgezeigt, das die gefundene und verfeinerte Elektronendichte wiedergibt. Es beinhaltet vier Fehlordnungslagen, die ineinander durch Rotation um 60° entlang der Längsachse des Ikosaeders oder durch Spiegelung an der Äquatorebene überführt werden können.

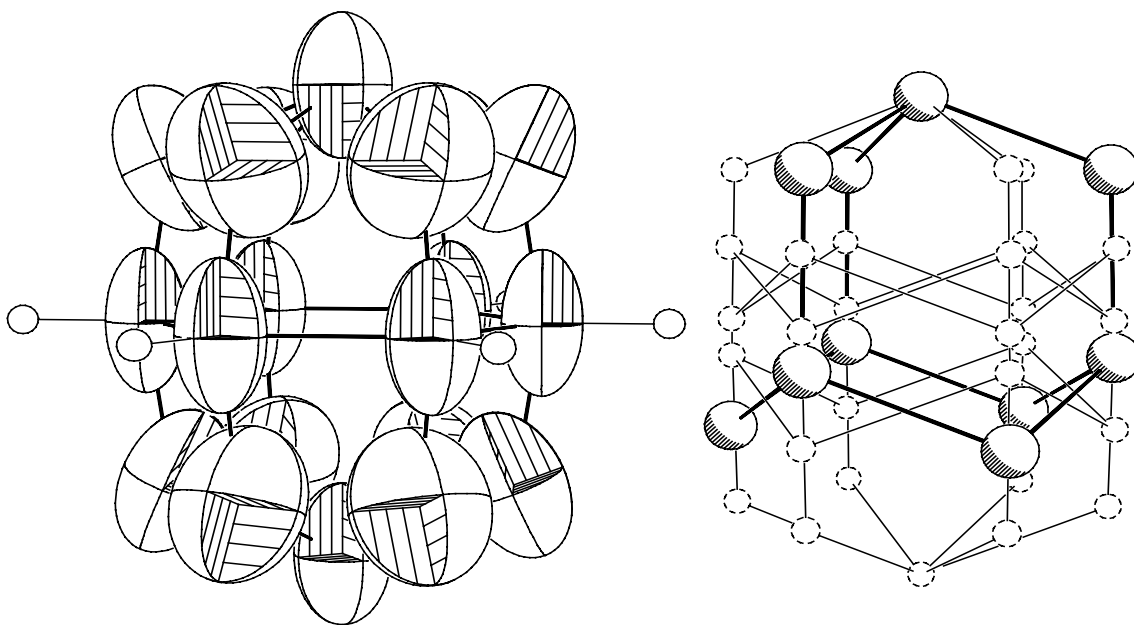


Abbildung 6-18: Adamantanhydrat **53** Links: Darstellung der verfeinerten Atompositionen und der Versetzungsparameter im Ikosaederkäfig. Rechts: Entsprechend ausgerichtetes Modell der Fehlordnung mit vier Adamantanmolekülen, die der $6/mmm$ -Symmetrie folgen. Eines der Moleküle ist hervorgehoben dargestellt, die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.



Kapitel 7

Diskussion im Zusammenhang

7.1 Gashydrate

Die Stabilität der Gashydrate erklärt sich aus den besonderen, geometrischen Ansprüchen des Wassermoleküls an intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen. Deren tetraedrische Lage zueinander und die Sauerstoffatom-Sauerstoffatom Entfernung von $D = 2,8 \text{ \AA}$ führt zum hexagonalen Eis in der Tridymitstruktur, in der Hohlräume mit Durchmessern von zwischen $1,5$ und $2,8 \text{ \AA}$ existieren. Diese Hohlräume destabilisieren die Packung des Eises grundsätzlich und sind verantwortlich für eine Reihe von ungewöhnlichen Eigenschaften wie die Dichteanomalie des Wassers und die zahlreichen Hochdruckpolymorphe des Eises.^[40]

In den Gashydraten wird die offene Struktur des Eises weiter aufgeweitet. Dies geschieht unter Beibehaltung der tetraedrischen Umgebung jeden Sauerstoffatoms, wobei sich Vier-, Fünf- und Sechsringe aus Wassermolekülen bilden. In den Vierringen, in denen formal intermolekulare Winkel von 90° existieren sollen, sind die Wasserstoffbrückenbindungen dann soweit aufgebogen, dass die Geometrie des Wassermoleküls erhalten bleibt.

Die entstehende Wirtsstruktur mit Käfigdurchmessern zwischen $4,4$ und $7,2 \text{ \AA}$ ist ohne Gäste instabil. (siehe Abbildung 6-1)[§] Dementsprechend bildet sich das Wirtsgitter nur bei Anwesenheit der Gastmoleküle, die die Kavitäten füllen. Die Größe der Gastmoleküle entscheidet, welche Struktur des Clathrats sich bildet. Mit den kleinen Gastmolekülen Methan bzw. Ethin konnten die Gashydrate **49** und **50** der Struktur **I** kristallisiert werden.

Die Fähigkeit der Gäste, gerichtete intermolekulare Bindungen zu Wirtsmolekülen aufzubauen, ist nicht entscheidend für den Aufbau der Wirtsstruktur. Es kommt alleine auf ihre Größe an, die passend sein muss, um die Kavität zu füllen. Dies gilt auch für Gäste, die wie Schwefelwasserstoff zu stärkeren Wasserstoffbrückenbindungen fähig sind als reine Kohlenwasserstoffverbindungen. Die reine Größenabhängigkeit zeigt sich in ge-

[§] Die Seiten 153 ff. enthalten eine Übersicht der wichtigsten, diskutierten Packungen.

steigertem Maß auch darin, dass das Hydrat der Struktur **H** zwei verschiedenen große Gäste beheimatet und sich auch nur bildet, wenn beide anwesend sind. So konnte Adamantan zusammen mit Methan als Gashydrat **53** kristallisiert werden. Auch die Kristallisation von Propan mit Methan zum Doppelhydrat **52** gelang schneller als lediglich mit Propan zum einfachen Gashydrat **51**, obwohl beiden die gleiche Wirtsstruktur zugrunde liegt. Die Gasmischung wird den unterschiedlichen Käfiggrößen besser gerecht.

Der Mangel an Wechselwirkungen zwischen Gast und Wirt zeigt sich auch in der Fehlordnung der Gastmoleküle innerhalb des Käfigs. Die Methode der Röntgenstrukturanalyse lässt es nicht immer zu, zwischen statischer und dynamischer Fehlordnung zu unterscheiden, jedoch deuten Kernresonanzmethoden darauf hin, dass bis zu Temperaturen von einigen Kelvin noch dynamische Fehlordnung vorliegt. In den Elektronendichtekarten der im Temperaturbereich von 123 bis 163 K unternommenen Messungen zeigte sich deutlich die starke Fehlordnung der Gäste.

In den kleinen Dodekaederkäfigen des 5^{12} und des $4^35^66^3$ Typs sind die Gastmoleküle Methan bzw. Ethin im Zentrum platziert und vollständig fehlgeordnet. Der etwas größere $5^{12}6^2$ Käfig zeichnet sich durch eine ellipsoide Form seines Hohlraums aus. Dementsprechend zeigt ein im Zentrum positioniertes Methanmolekül eine starke Auslenkung in seinen Versetzungsparametern. Das Ethinmolekül folgt aufgrund seiner Längenausdehnung im wesentlichen den beiden langen Hauptachsen des elliptischen Hohlraums und rotiert dort mit dem Bindungsmittelpunkt der Dreifachbindung im Zentrum des Käfigs. Allerdings muss ein Teil der Moleküle auch entlang der kurzen Hauptachse stehen, wie aus der Elektronendichtekarte zu sehen ist.

Der $5^{12}6^4$ Käfig hat tetraedrische Symmetrie und einen nahezu sphärischen Hohlraum mit einem Durchmesser von 6,8 Å. Das Propanmolekül mit einer maximalen Ausdehnung von 6,3 Å kann sich in dem Käfig frei bewegen. Ein lokales Minimum der Elektronendichte im Zentrum des Käfigs beim reinen Propanhydrat **51** deutet darauf hin, dass das Molekül eher den Rand des Hohlraums besetzt als das Zentrum. Diese Beobachtung kann jedoch nicht im gemischten Hydrat **52** wiederholt werden.

Der $5^{12}6^8$ Käfig tritt im Gashydrat des Adamantans **53** auf. In diesem Fall sind Symmetrie und Größe von Käfig und Gast gut aneinander angepasst, so dass sich in der Elektronendichtekarte deutlich separierte Maxima finden, die es ermöglichen, ein über vier Positionen fehlgeordnetes Modell zu formulieren. Dieses Fehlordnungsmodell beschreibt jedoch lediglich die Hauptausrichtung des Gastmoleküls, da die Besetzungsfaktoren der einzelnen Kohlenstoffatome nicht richtig wiedergegeben werden.

Vergleichbare Einschränkungen bezüglich der Besetzungsfaktoren sowohl der Einzelatome als auch, in der Folge, der stöchiometrischen Besetzung der Käfige müssen für alle gemessenen Gashydrate gemacht werden, da bei der verwendeten Verfeinerungsmethode diese Parameter eine hohe Korrelation untereinander zeigen.

Vor der Bildung des Clathrats liegen die Gastmoleküle physikalisch im Wasser gelöst vor und sind mit einem Clathrat-ähnlichen Käfig von Wassermolekülen umgeben. Neutronenbeugungsuntersuchungen an Methan-Wasser-Lösungen zeigen, dass der Käfig jedoch kleiner ist, als im Clathrat selbst und zudem kein fester, geordneter Käfigverband vorliegt.^[100]

7.2 Methanolische Systeme

Methanol kann vom Wasser abgeleitet werden durch Ersatz eines Wasserstoffatoms durch eine Methylgruppe. Damit sind die Voraussetzungen zur Bildung eines dreidimensionalen Netzwerks wie im Eis oder Clathrat nicht mehr gegeben. Vielmehr sind die Methanolmoleküle über $\text{OH}\cdots\text{O}$ Wasserstoffbrücken zu Zick-Zack-Ketten verbunden. Dabei kann die Periode der Kette in den unterschiedlichen Modifikationen zwei oder vier Methanolmoleküle umfassen. Die Ketten sind zueinander dicht gepackt. (siehe Abbildung 5-45)

Kristallisiert man Methanol mit Ethin, so bildet sich ein 1:1 Kokristall **45**, bei dem an jedes Methanolmolekül ein Ethinmolekül angelagert ist. Die Ethinmoleküle stehen seitlich neben der Kette der Methanolmoleküle und führen dazu, dass die Zellachse des Kokristalls in dieser Richtung um 105% vergrößert ist, während sich sonst nur geringe Veränderungen in der Struktur zeigen. (siehe Abbildung 5-47)

Dieses Verhalten wird von Schicht-Einlagerungsverbindungen erwartet. In diesem Sinn kann das Zustandkommen des Kokristalls von Methanol mit Ethin als ein Analogon zu den Gashydraten gesehen werden. Während sich bei ihnen eine Gitter-Einschlussverbindung, ein Clathrat, bildet, formt Methanol aufgrund der mangelnden Fähigkeit zum Aufbau höherdimensionaler Netzwerke eine Schicht-Einschlussverbindung, ein Interkalat.

Allerdings bildet Methanol für sich alleine keine ausgeprägte Schichtstruktur. Die Einlagerung kommt zustande unter Bildung deutlicher $\text{CH}\cdots\text{O}$ Wasserstoffbrückenbindungen des Ethins, die bei den Clathraten nicht gefunden wurden. Dies deutet darauf hin, dass im Kokristall mit Methanol die Verwendung der zweiten Akzeptorfunktion des Sauerstoffatoms durch das Ethin zu einer Stabilisierung der Packung beiträgt, die im reinen Methanol nicht möglich ist.

Damit besetzt der Kokristall von Methanol mit Ethin eine Übergangsposition zwischen den von der Packungsdichte bestimmten Wirts-Gast-Verbindungen der Clathrate zu den von definierten, attraktiven Wechselwirkungen bestimmten Kokristallen.

7.3 Ethin und donorfrequie Sauerstoffverbindungen

Wird Methanol um die letzte O–H-Donorfähigkeit reduziert, gelangt man entweder zu einem Ether und zwei Kohlenstoff-Sauerstoff Einfachbindungen oder einem Keton mit einer Kohlenstoff-Sauerstoff Doppelbindung. In beiden Fällen verbleiben neben der Akzeptorfähigkeit des Sauerstoffatoms nur noch sehr schwache aliphatische C-H-Donoreigenschaften, so dass eine erfolgreiche Kokristallisation mit einem etwas stärkeren Wasserstoffbrückendonator wie Ethin vielversprechend ist. Ethin zeichnet sich dadurch aus, dass es ein bifunktionelles Molekül ist und neben den funktionellen Positionen keinen ausgedehnten Grundkörper aufweist, der die Packung eines Kokristalls stark beeinflusst.

Aceton, als das einfachste Keton, bildet mit Ethin zwei verschiedene Kokristalle. Im Kokristall **25** der Zusammensetzung 2:1 liegen trimere Addukte von Ethin zwischen zwei Acetonmolekülen vor. (siehe Abbildung 5-7) Das trimere Addukt ist bezüglich seiner Packung vergleichbar mit 1,8-Bis-(2-thienyl)-octatetra-1,3,5,7-in **27**, wobei die Methylgruppen der Acetonmoleküle wiederum ähnliche intermolekulare Geometrien einnehmen, wie in der α -Modifikation des reines Acetons **26**. Im Kokristall **28** der Zusammensetzung 1:1 bildet sich eine Zick-Zack-Kette von über Ethin verbundenen Acetonmolekülen. (siehe Abbildung 5-8) Dabei ist jedes Ethinmolekül auf die Spitze des einen Acetonmoleküls und auf die Seite des anderen Acetonmoleküls ausgerichtet.

Die Kokristalle von Ethin mit Aceton haben auch wichtige praktische Bedeutung. Da reines Ethin unter Druck polymerisiert, wird das Gas in Stahlflaschen absorbiert in Aceton ausgeliefert. Das Aceton wird in der Stahlflasche von einer porösen, monolithischen Silikagelmasse aufgenommen. Das Verhältnis von Aceton zu Ethin ist abhängig von Druck und Temperatur. Bei 25 °C und 20 bar beträgt es etwa 3:2 und liegt damit zwischen den beiden im Festkörper gefundenen Molekülverhältnissen.^[32] Es ist wahrscheinlich, dass im flüssigen Zustand die Bildung und schnelle Auflösung von supramolekularen Addukten und Netzwerken stattfindet, neben Phänomenen der physikalischen Lösung des Gases im flüssigen Aceton und im flüssigen Addukt von Aceton mit Ethin.

Die beiden, verschiedenen Kokristalle mit Aceton zeigen, dass Ethin zu Sauerstoffatomen eine oder zwei Wasserstoffbrückenbindungen aufbauen kann. Damit sollte es möglich sein, mit entsprechenden Kokristallisationskomponenten mit mehreren Sauerstoffatomen Netzwerke höherer Dimen-

sion aufzubauen. Versuche zur Kokristallisation mit Diacetyl oder Benzo-
chinon schlugen jedoch fehl.

Als Alternative zur Kokristallisation mit Dicarbonylverbindungen bieten
sich Diether an. Jedoch bildet Dioxan mit Ethin einen 1:1 Kokristall **30**, der
in gestreckten Ketten abwechselnde Dioxan- und Ethinmoleküle enthält.
(siehe Abbildung 5-13) Die Anordnung der Ketten zueinander wird durch
intermolekulare Wechselwirkungen des Dioxans festgelegt. Mit den in
dieser Arbeit vorgestellten Sauerstoffakzeptoren konnten keine zweidimen-
sionalen Netzwerke synthetisiert werden.

7.3.1 Brom und Ethin

Aufgrund ihrer elektrostatischen Natur ist die Wechselwirkung von Halo-
genen mit Lewisbasen der Wasserstoffbrückenbindung sehr ähnlich.^[42]
Zudem ist die van der Waals-Geometrie von Brom der des Ethins ver-
gleichbar: es ist lediglich 0,5 Å länger und 0,2 Å breiter. Diese Ähnlichkeit
macht den Vergleich der Kokristalle beider Verbindungen attraktiv, da sich
dadurch die Möglichkeit ergibt, die Robustheit der beobachteten Motive
gegenüber dem Austausch einer Komponente zu untersuchen.

Die Ähnlichkeit der Kokristalle von Brom mit Aceton **29**, Dioxan **31** und
Methanol **46** und den entsprechenden Kokristallen von Ethin ist augen-
fällige.^[41,44,63] Mit Aceton bildet sich ebenfalls eine Zick-Zack Kette, jedoch
sind die Winkel am Sauerstoffatom zu den Bromatomen mit $\theta = 127^\circ$ auf
beiden Seiten gleich, beim Ethin unterscheiden sich die Winkel um 54° .
(siehe Abbildung 5-9) Mit Dioxan bilden sich auch Ketten, jedoch liegen
Sauerstoff- und Bromatome einer Kette in einer Ebene, beim Ethin beträgt
die Auslenkung 8° . (siehe Abbildung 5-14)

Methanol bildet mit Brom einen 2:1 Kokristall. Durch die unterschiedliche
Zusammensetzung sind einige Aspekte der Packung gegenüber dem 1:1
Kokristall mit Ethin verändert. So hat die Methanolkette eine Periode von
vier Molekülen. Das Verhältnis der Moleküle bedingt, dass jedes Brom-
molekül an zwei Ketten bindet und so ein zweidimensionales Netzwerk
formt. Erhalten geblieben ist allerdings die seitliche Einfügung der Kokris-
tallisationskomponente an die Kette der Methanolmoleküle und die damit
verbundene Nutzung der zweiten Akzeptorstelle des Sauerstoffatoms.
(siehe Abbildung 5-51) Die relative Anordnung von Brom und Methanol
ist linearer als im Fall des Ethins und bestätigt somit die Ergebnisse aus
Gasphasenmessungen, in denen gefunden wurde, dass die Halogene in der
Gasphase eine größere Tendenz haben, vollständig lineare intermolekulare
Anordnungen zu bilden, als über Wasserstoffbrücken verbundene Sys-
teme.^[42]

Die Ähnlichkeit der Kokristallpackungen deutet zum einen darauf hin, dass Ethin und Brom ähnliche Synthone bilden, wie bereits für Ethinylgruppen und Halogensubstituenten gezeigt werden konnte.^[8] Zum anderen zeigen die entstehenden Netzwerke eine Robustheit, die dazu führt, dass die Packung auch den Übergang zwischen zwei chemisch sehr unterschiedlichen Spezies und sehr unterschiedlichen Kristallisationsbedingungen übersteht. Ihre Bildung muss thermodynamisch und kinetisch deutlich bevorzugt sein. Gleichzeitig wird deutlich, dass sich auch noch Kokristalle unterschiedlicher stöchiometrischer Zusammensetzung bilden können, wie α - und β -Aceton mit Ethin sowie 1:1 Methanol mit Ethin und 1:2 Methanol mit Brom zeigen.

7.3.2 Vergleich mit den methanolischen Systemen

Die Kokristalle von Ethin mit donorfreen Sauerstoffverbindungen unterscheiden sich in doppelter Hinsicht von denen mit O-H Donorfunktionen. So enthält der Kokristall von Ethin mit Methanol **45** O–H \cdots O Wasserstoffbrückenbindungen mit $d = 1,690 \text{ \AA}$, die die Ketten der Methanolköle bilden. Dementsprechend schwächer fällt die Wasserstoffbrückenbindung des Ethins an die Seite des Methanols mit einer Länge von $d = 2,414 \text{ \AA}$ aus. In dieser Wasserstoffbrückenbindung ist zudem auch der intermolekulare Winkel C–H \cdots O mit $\theta = 146^\circ$ deutlich von der linearen Anordnung verschieden. Es ist jedoch immer noch der van der Waals Abstand von $2,65 \text{ \AA}$ deutlich unterschritten. Ein Vergleich mit der C–H \cdots O Wasserstoffbrückenbindung im Kokristall von Dioxan mit Ethin **30** zeigt, welche Bindungsgeometrien –und damit indirekt auch Bindungsstärken– möglich sind, wenn keine weiteren, stärkeren intermolekularen Bindungen vorliegen, die eine andere Packung bedingen: $d = 2,160 \text{ \AA}$, $\theta = 179^\circ$.

Interessanter vom Gesichtspunkt der Kristallkonstruktion sind die Unterschiede zu den Packungen der jeweiligen Reinsubstanzen Dioxan **32** und Methanol **44**.^[45,55,61] Reines Methanol bildet in der Hochtemperaturphase ebenfalls Ketten. Diese Ketten sind dann zu Schichten aneinandergelagert. Der Übergang zum Kokristall mit Ethin geschieht durch Einlagerung des Ethins zwischen die Schichten.

Reines Dioxan bildet in der Hochtemperaturphase Säulen über zwei schwache C–H \cdots O Wechselwirkungen. Die Säulen sind über weitere C–H \cdots O Wechselwirkungen zu Schichten gelagert. Sehr ähnliche Schichten liegen auch im Kokristall mit Ethin **30** vor. (siehe Abbildung 5-15) Die Verknüpfung der Schichten in der reinen Verbindung erfolgt über C–H \cdots O Wechselwirkungen mit $d = 2,53 \text{ \AA}$. Im Kokristall sind sie über Ethinmoleküle

mit $d = 2,16 \text{ \AA}$ verbrückt, so dass als Hauptmotiv Ketten der zwei Komponenten identifiziert werden können.

Hier zeigt sich der Unterschied zwischen einerseits einer Interkalationsverbindung mit Methanol, in der das supramolekulare Netzwerk der reinen Verbindung erhalten bleibt und die Aufnahme der zweiten Komponente durch Einlagerung geschieht, und andererseits einem molekularen Komplex, der im Kokristall mit Dioxan in der Form eines neuen Netzwerks aufgebaut wird, das beide Komponenten umfasst. Dabei ist es aber nicht ungewöhnlich, dass innerhalb des neuen Netzwerks Elemente der Packungen der reinen Substanzen erhalten bleiben, wie etwa die Stapel im Fall des Dioxans **32** oder die gegeneinanderstehenden Dipole der Carbonylfunktionen in der reinen Form des Acetons **26**.

7.3.3 Vergleich mit Gashydraten

Von den Kokristallen mit Sauerstoffverbindungen ohne Donorfunktionen, über die methanolischen Systeme hin zu den Gashydraten wird damit eine Tendenz erkennbar:

Bei den molekularen Komplexen der donorfreien Sauerstoffverbindungen sind Muster der reinen Verbindungen nur noch in Ansätzen zu erkennen, vorherrschend ist ein neuartiges Netzwerk. Beim Interkalat des Methanols bleibt die Kette der Methanolmoleküle erhalten. Bei den Gashydraten entspricht das Netzwerk zwar nicht der reinen Komponente –Eis– hat aber wesentliche Eigenschaften mit ihm gemein. Dazu zählt insbesondere die jeweils tetraedrische Umgebung jedes Sauerstoffatoms.

Beim Interkalat des Methanols bilden sich schwächere Wechselwirkungen zwischen den Komponenten als in den molekularen Komplexen. Bei den Gashydraten liegen zwischen den beiden kokristallisierten Komponenten keine packungsbestimmenden, gerichteten Wechselwirkungen mehr vor, was durch die Austauschbarkeit von Ethin gegen Methan anschaulich verdeutlicht wird. Lediglich die Größe der Gastmoleküle hat daher auf das sich bildende Netzwerk noch einen steuernden Einfluss, der aber keinesfalls mit den sich in den molekularen Komplexen bildenden neuen Netzwerken vergleichbar ist.

7.4 Ethin und Stickstoffheterozyklen

7.4.1 Einfluss des Molekülgerüsts

Für die Kokristalle von Ethin mit Stickstoffverbindungen wurden Derivate von Pyridin und Pyrazin als Kokristallisationskomponenten verwendet.

Neben der starken, basischen Wasserstoffbrücken-Akzeptorfunktion am Heteroatom weisen sie auch ein aromatisches π -System auf. Zudem können die Wasserstoffatome des Ringes Wasserstoffbrückenbindungen eingehen.

Dass diese beiden relativ schwachen Funktionalitäten einen Einfluss auf die Packung haben, zeigt sich in der Hochdruckform des reinen Benzols **34**.^[47,48] Hier gehen diese beiden Funktionalitäten eine C-H $\cdots\pi$ Wasserstoffbrückenbindung ein und bilden eine als Fischgrätenmuster bekannte Packung.

Im reinen Pyridin **35** wird durch die Substitution einer C-H Gruppe durch ein basisches Stickstoffatom das Fischgrätenmuster in doppelter Hinsicht blockiert.^[49] Der stärkere Wasserstoffbrückenakzeptor bindet die *ortho*-Wasserstoffatome in zwei Wasserstoffbrücken und die C-H $\cdots\pi$ Wasserstoffbrückenbindung wird stattdessen von den *meta*- und *para*-Wasserstoffatomen aufgebaut. Im perdeuterierten Pyridin **36** findet sich dasselbe Muster, nur in einer zentrosymmetrischen Raumgruppe.

Im Kokristall von Pyridin mit Ethin **33** sind diese beiden Prinzipien zusammengeführt. Das azide Wasserstoffatom des Ethins ersetzt das *ortho*-Wasserstoffatom des Pyridins in der C-H \cdots N Wasserstoffbrückenbindung. Das *ortho*-Wasserstoffatom wird dadurch frei eine C-H $\cdots\pi$ Wasserstoffbrückenbindungen zur Bildung eines Fischgrätenmuster einzugehen. Es bilden sich Schichten von Pyridinmolekülen. (siehe Abbildung 5-19) Zwischen den Pyridinschichten liegen jeweils Ethinmolekülschichten. Jedes Ethinmolekül verbindet zwei Pyridinmoleküle benachbarter Schichten miteinander.

7.4.2 Methylsubstitution am Molekülgerüst

Werden die Wasserstoffatome in 2,5 Position des Pyridins durch Methylgruppen substituiert, dann können auch Wasserstoffbrückenbindungen von aliphatischen Wasserstoffatomen gebildet werden. In der fehlgeordneten Packung des 2,5-Dimethylpyridins **40** treten alle vier möglichen C-H \cdots N und C-H $\cdots\pi$ Wasserstoffbrückenbindungen auf. (siehe Abbildung 5-31) Bemerkenswert ist dabei die zweizählige Wasserstoffbrückenbindung eines aliphatischen Wasserstoffatoms und des der Methylgruppe direkt benachbarten aromatischen Wasserstoffatoms zu einem Stickstoffatom. Diese zweizählige Wasserstoffbrückenbindung findet sich auch in beiden polymorphen Formen des 2,5-Dimethylpyrazins **38** und **39**. (siehe Abbildung 5-29 und Abbildung 5-30) In der α -Modifikation **38** liegen die Wasserstoffatome der Brückenbindungen jedoch nicht in der Ringebeine, sondern annähernd senkrecht dazu. In beiden Fällen geht das Stickstoffatom keine weiteren Wasserstoffbrückenbindungen ein. Auch in anderen

dimethylsubstituierten Stickstoffheterozyklen kann sie wiederholt identifiziert werden, so dass dieses Muster für die reinen Verbindungen als robust im Sinne der Definition eines Synthons angesehen werden kann.^[12,46]

7.4.3 Pyridin- und Pyrazinderivate

Von 2,5-Dimethylpyridin und 2,5-Dimethylpyrazin konnten jeweils Kokristalle mit Ethin erhalten werden.

Im 1:1 Kokristall von 2,5-Dimethylpyridin mit Ethin **41** bildet Ethin C-H \cdots N Wasserstoffbrückenbindungen zu zwei Pyridinmolekülen (siehe Abbildung 5-34), so dass sich ein trimes supramolekulares Addukt bildet, ähnlich wie im Kokristall von Aceton mit Ethin α -**25**. (siehe Abbildung 5-7) Allerdings entspricht die Geometrie der Wasserstoffbrückenbindung der im Kokristall von Pyridin mit Ethin **33**. (siehe Abbildung 5-19)

Da durch die seitliche Wasserstoffbrückenbindung des Ethins das Stickstoffatom bereits in eine Wasserstoffbrücke eingebunden ist, kann sich keine zweizählige Wasserstoffbrückenbindung bilden, die für die methylsubstituierten Stickstoffheterozyklen typisch ist. Alternativ bildet sich eine einzählige, bisher nicht beobachtete C-H \cdots N Wasserstoffbrückenbindung des *para*-ständigen Wasserstoffatoms, so dass insgesamt ein zweidimensionales Netzwerk über C-H \cdots N Wasserstoffbrückenbindungen vorliegt.

Im 2:1 Kokristall von 2,5-Dimethylpyrazin mit Ethin **37** bildet sich eine lineare Kette über C-H \cdots N Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem bifunktionellen Ethin und einem der Dimethylpyrazinmoleküle. (siehe Abbildung 5-27) Das zweite Molekül ist nicht an Ketten mit dem Ethin beteiligt, sondern bildet π -Stapelwechselwirkungen mit dem ersten Molekül und empfängt eine zweizählige Wasserstoffbrückenbindung an jedem seiner Stickstoffatome. In den Stapeln der aromatischen Ringe sind die Methylgruppen gegeneinander gedreht, um sterisch einander ausweichen zu können.

Damit zeigen die Packungen der beiden Kokristalle drei gemeinsame Tendenzen im Vergleich zu den reinen Verbindungen:

Ethin bindet als stärkster Wasserstoffbrückendonator an das basische Stickstoffatom, wodurch sich das Netzwerk der reinen Verbindung grundlegend ändert. Dies bestätigt die aus der Datenbankanalyse abgeleitete These, dass Ethin in Kokristalle eingebunden wird, wenn keine stärkeren Wasserstoffbrückendonoren vorhanden sind.

Einige Merkmale der Packungen der reinen Substanzen bleiben jedoch erhalten. Dies zeigt, dass die Methode, Reihen chemisch ähnlicher Substanzen bezüglich ihrer Kristallpackungen zu vergleichen, erfolgverspre-

chend ist. Dazu muss es aber gelingen, robuste Muster zu finden und sie ihrer relativen Stärke nach zu ordnen, um in der Folge auch Aussagen über Packungen neuer Verbindungen machen zu können.

In den beiden Kokristallen sind auch Muster identifiziert worden, die in keiner der reinen Verbindungen identifiziert werden konnten. Dies liegt darin begründet, dass Kokristalle zusätzliche Freiheitsgrade haben, was die relative Anordnung funktioneller Gruppen angeht. Einkomponentensysteme haben diese zusätzliche Anpassungsfähigkeit von Mehrkomponentensystemen nicht und dementsprechend kann diese Information nicht aus ihnen extrahiert werden. Dies zeigt, wie wichtig und unverzichtbar die Untersuchung von Kokristallen ist, um alle packungsbestimmenden Typen von Wechselwirkungen und ihr Wechselspiel miteinander aufzufinden, gerade auch in heterogenen Systemen, die technisch und wirtschaftlich interessant sind.

7.4.4 Netzwerke mit Stickstoffheterozyklen und Sauerstoffverbindungen

In den gebildeten Netzwerken zeigen die Kokristalle der Sauerstoffverbindungen und der Stickstoffheterozyklen eine bemerkenswerte Parallelität.

Wird nur eine Wasserstoffbrücke zu dem Akzeptoratom aufgebaut, dann ist diese nahezu linear und liegt in der Molekülebene. Diese Geometrie findet sich im Kokristall mit Aceton **α25** (165°) in den trimeren Addukten und beim Kokristall mit 2,5-Dimethylpyrazin **37** (179°). (siehe Abbildung 5-7 und Abbildung 5-27)

Wenn zwei Wasserstoffbrücken von Ethinmolekülen zu dem Akzeptoratom aufgebaut werden, dann müssen sie einander Platz machen, was zu größeren Winkeln am Akzeptoratom führt. Dieser beträgt im Kokristall mit Aceton **β28** 104° und im Kokristall mit Pyridin **33** 137° bzw. 152° . (siehe Abbildung 5-8 und Abbildung 5-19)

Ein Grenzfall besteht, wenn statt der Wasserstoffbrückenbindung eines zweiten Ethinmoleküls eine andere C–H \cdots A Wasserstoffbrückenbindung vorhanden ist, wie im Kokristall mit Dioxan **30** (160°) und im Kokristall mit 2,5-Dimethylpyridin **41** (155°). (siehe Abbildung 5-13 und Abbildung 5-34)

Sowohl Sauerstoff- als auch Stickstoffakzeptoren sind also zu linearen und gewinkelten Geometrien der Wasserstoffbrücke mit Ethin fähig. Auch wenn jedes Ethinmolekül in den untersuchten molekularen Komplexen genau zu zwei Akzeptoren eine Wasserstoffbrückenbindung aufbaut, bleibt es somit schwierig, die Dimensionalität des entstehenden Netzwerk vorher-

zusagen, wenn die Anzahl der intermolekularen Bindungen auf der Akzeptorseite uneinheitlich ist.

Die in den Kokristallen gefundenen Netzwerke reichen daher von trimeren Addukten (Aceton α **25**, 2,5-Dimethylpyridin **41**) über lineare Ketten (Dioxan **30**, 2,5-Dimethylpyrazin **37**) bis zu Zick-Zack-Ketten (Aceton β **28**, Pyridin **33**). Nur unter Aufweitung der Anzahl der an der Netzbildung beteiligten Wechselwirkungen könnten auch höherdimensionale Netzwerke identifiziert werden.

7.4.5 Übergang zu den Interkalaten

Mit 2,5-Dimethylpyridin gelang die Kokristallisation zusammen mit Ethin und Wasser zu einem Dihydrat **42**, dessen Packungen einen Übergang zwischen denen der molekularen Komplexe mit Stickstoffheterozyklen und den methanolischen Interkalaten darstellt.

Die Wassermoleküle bilden eine Zick-Zack-Kette mit einer Periode von vier Molekülen, die der Kette der Methanolmoleküle im Kokristall mit Brom **46** ähnlich ist. Statt durch Methylgruppen wird die Kette nach oben und unten jedoch durch über C-H \cdots N Wasserstoffbrückenbindungen gebundene 2,5-Dimethylpyridinmoleküle begrenzt. Damit kann das Addukt von Wasser und 2,5-Dimethylpyridin als ein supramolekulares Analogon zum Methanol angesehen werden.

Das Ethin wirkt nun als Bindeglied zwischen den Ketten der Wassermoleküle, genauso wie das Brom im Kokristall mit Methanol **46** (siehe Abbildung 5-51), und bildet eine C-H \cdots O Wasserstoffbrückenbindung an die vierte, freie Akzeptorstelle des Sauerstoffatoms. (siehe Abbildung 5-41) In diesem Sinn erinnert das Dihydrat **42** an ein Interkalat, auch wenn die Struktur der Ethin-freien Verbindung nicht bekannt ist und somit entsprechende Vergleichsmöglichkeiten fehlen. Dabei ist der besetzte Hohlraum etwas zu lang für das Ethinmolekül, so dass es innerhalb der Hohlräume eine asymmetrische Position einnimmt und Anzeichen einer leichten Fehlordnung zeigt, wie sie auch bei der Besetzung der Käfige in den Gashydraten auftritt.

7.4.6 Übergang zu den Gashydraten

Zwei weitere Packungen von Stickstoffheterozyklen zeigen deutlichere Anklänge zu den Gashydraten als das Dihydrat **42**.

Die Packung des 2,6-Di-*tert*-butylpyridins mit Ethin **48** unterscheidet sich von der Packung der reinen Verbindung durch die Ausbildung von Hohlräumen, die mit vollständig fehlgeordnetem Ethin gefüllt sind. Im Unter-

schied zu Eis ist die Packung des reinen 2,6-Di-*tert*-butylpyridin jedoch nicht aufgrund besonderer geometrischer Anforderungen an intermolekulare Bindungsgeometrien ungünstig sondern aufgrund der Molekülform, die es der reinen Verbindung erschwert, die Tasche zwischen den sperrigen Substituenten zu füllen. Im Kokristall kann das *para*-ständige Wasserstoffatom diese Tasche füllen.

Pyridin bildet mit Wasser ein Trihydrat **43**, das in anderer Hinsicht als Übergang zu den Gashydraten angesehen werden kann.^[49] Zwar bildet sich hier keine Käfigstruktur, allerdings sind Schichten von Pyridinmolekülen durch Schichten von Wassermolekülen getrennt. Innerhalb der Wasserschichten bilden die Moleküle Vierringe, Fünfringe und Sechsringe, wie sie auch in den Gashydraten gefunden werden.

7.5 Kokristalle mit Ethinylverbindungen

Bei der Kokristallisation des 1,3,5-Triethinylbenzols **12** mit neun verschiedenen Akzeptormolekülen bei unterschiedlichen Bedingungen bilden sich die Kokristalle mit Phenazin **15** und mit Chinoxalin **14**.

Im Kokristall von 1,3,5-Triethinylbenzol mit Phenazin **22** bilden sich Zick-Zack-Ketten über C-H \cdots N Wasserstoffbrückenbindungen. (siehe Abbildung 4-3) Im Kokristall von 1,3,5-Triethinylbenzol mit Chinoxalin **23** liegen über C-H \cdots N Wechselwirkungen verbundene trimere Addukte vor. (siehe Abbildung 4-4)

Die Packung der Kokristalle zeigt deutliche Übereinstimmungen in der Anordnung der mit Wasserstoffbrücken verbundenen Moleküle. Die Unterschiede in den Packungen begründet sich in der geringeren Größe des Chinoxalins **14** und der Fähigkeit der *ortho*-ständigen Wasserstoffatome weitere C-H \cdots N Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden zu können.

Leider ist die Anzahl der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Kokristalle der Ethinylverbindungen zu gering, um einen fundierten Vergleich mit den Kokristallen des Ethins zu rechtfertigen. Die größte Ähnlichkeit der Geometrie der Wasserstoffbrückenbindungen in beiden Kokristallen mit 1,3,5-Triethinylbenzol besteht jedoch zum Kokristall von 2,5-Dimethylpyrazin mit Ethin **37**. Diese sind auch chemisch am nächsten verwandt, da sie alle das Pyrazingrundgerüst enthalten. In allen dreien bilden sich Ketten oder Addukte von Molekülen über nahezu lineare C-H \cdots N Wasserstoffbrückenbindungen. In den Kokristallen mit Ethinylverbindungen sind diese Ketten lediglich zu Zick-Zack-Ketten verformt, bedingt durch die dreizählige Symmetrie des 1,3,5-Triethinylbenzols.

7.6 Datenbank

Aus der Literatur ist bekannt, dass die Ethinylgruppe schwache Wasserstoffbrücken als Donor und als Akzeptor eingehen kann. Die Analyse einer Referenzmenge von Ethinylverbindungen der CSD zeigt, dass die Ethinylgruppe in 94% der untersuchten Fälle an Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt ist. Sie muss jedoch mit schwächeren Akzeptoren vorlieb nehmen, wenn andere Donoren im Molekül vorhanden sind. Die relative Akzeptorstärke ist wie folgt:

Carbonyl-O \approx Nitro-O > Hydroxyl-O > Oxo-O > Aza-N \approx Amin-N > Ethinyl- π > Phenyl- π

Auf der Basis der Datenbankanalyse wurden zunächst Verbindungen zur Kokristallisation mit Ethin ausgesucht, die starke Akzeptorfunktionen aber keine oder nur wenige Donorfunktionen enthalten.

Alle untersuchten Systeme bilden Kokristalle mit Ethin.[§] Es werden die jeweils erwarteten C-H \cdots O bzw. C-H \cdots N Wasserstoffbrückenbindungen aufgebaut. Lediglich Einzelheiten ihrer Geometrie und auch der Stöchiometrie des Kokristalls waren nicht vorhersagbar.

Darüber hinaus zeigen die Kokristalle von Ethin mit Methanol **45** und mit 2,5-Dimethylpyridin Dihydrat **42**, dass auch Ethin den aus der Datenbankanalyse gewonnenen Regeln folgt, d.h. an den stärksten Akzeptor bindet, dabei aber allen stärkeren, hydroxylischen Donoren nachgeordnet ist.

7.7 Ausblick

Obwohl Mehrkomponentensysteme mit kleinen Molekülen wie Ethin einzigartige und wichtige Beiträge zur Kristallkonstruktion liefern können, haben experimentelle Hürden bisher eine umfassende, strukturelle Charakterisierung verhindert. Die hier vorgestellten Strukturen dürfen allenfalls als erster Schritt in der Untersuchung von Reihen strukturähnlicher Kokristalle mit Ethin und Ethinylverbindungen angesehen werden.

Durch die Verwendung von Kokristallen ist es leicht möglich eine Vielzahl von unterschiedlichen Parametern in der chemischen Konstitution der Komponenten zu variieren, um ein breiteres Spektrum an Reihen zu erhalten. Aus den Packungsunterschieden innerhalb der Reihen können dann entsprechend dem Vorgehen bei den hier vorgestellten Reihen Hinweise über das Wechselspiel der Kräfte innerhalb der Packungen gewonnen werden.

[§] Diese Feststellung ist mit der Einschränkung zu versehen, dass nach Fertigstellung der experimentellen Arbeiten zu den hier vorgestellten Systemen in der Arbeitsgruppe von Professor Boese Kokristallisationsexperimente von Ethin mit Ethanol, Ethylenglykol und Ameisensäure bislang nicht erfolgreich waren. Dies ist womöglich mit der besonderen Stabilität der Packung der reinen Komponenten zu begründen.

Mögliche Variationen schließen ein: Austausch von Pyrazin- gegen Piperinderivate, Austausch der 2,5-Methyl- gegen 2,3- oder 2,6-Methylsubstitution, Austausch der Methylsubstituenten gegen andere Funktionen, z.B. Halogene, Substitution an den Sauerstoffverbindungen, d.h. Untersuchung der Kokristalle substituierter offenkettiger und zyklischer Ether, Aldehyde und Ketone.

Darüber hinaus ist es auch interessant, ganz neue Verbindungsklassen als Akzeptormoleküle zur Kokristallisation heranzuziehen, die im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht werden konnten. Eine Kristallisation des 2,5-Dimethylpyridin Dihydrats würde zeigen, ob der entsprechende Kokristall mit Ethin tatsächlich eine Einschlussverbindung darstellt. Vielleicht ist es mit stärker funktionalisierten Verbindungen möglich, die Lücke zwischen Clathraten und Interkalaten durch Kanaleinschlussverbindungen mit Ethin zu schließen.

Um die Analogie zwischen Ethin und Brom weiter zu verfolgen sind Kokristallisationsexperimente mit Brom und weiteren Akzeptormolekülen notwendig, insbesondere mit den Stickstoffheterozyklen, von denen bereits gezeigt wurde, dass sie Kokristalle mit Ethin bilden. Auch sollte versucht werden, ob die Kokristalle von Fluor, Chlor oder Iod existieren und Ähnlichkeiten zu denen des Broms aufweisen.

Ebenso interessant ist es, die Vorteile bei der Kokristallisation mit dem doppelten Wasserstoffbrückendonator Ethin auch auf Wasserstoffbrückenakzeptoren auszudehnen. Dieser Austausch weist den Weg in ein möglicherweise weites Feld der Kokristalle mit Gasen, die Wasserstoffbrücken akzeptieren können: Sauerstoff, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Stickoxide.

Neben der Variation der Komponenten der Kokristallisation ist auch eine Vertiefung der experimentellen Methoden selbst notwendig. Es müssen Methoden der Kristallzucht gefunden werden, die Zusammensetzung und den Partialdruck der kokristallisierenden Verbindungen zu messen und schließlich auch steuern zu können.

Letztlich sollen alle Ergebnisse der Kokristallisationsexperimente mit den Ergebnissen der Kristalle von Einkomponentensystemen zu einem Modell vereinigt werden, das neben der Vorhersage von Kristallpackungen weitergehende Anwendungen in allen Bereichen erlaubt, in denen intermolekulare Wechselwirkungen von Bedeutung sind.



Kapitel 8

Zusammenfassung

Die Kristallkonstruktion beschäftigt sich mit der Synthese, Analyse und Vorhersage von Kristallpackungen. Thema der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung von Wasserstoffbrückenbindungen unter Beteiligung der Ethinylgruppe. Als Methodik wurde die Untersuchung von Kokristallen, insbesondere des Ethins, gewählt, bei denen die Akzeptorkomponente jeweils verändert wurde.

Vielversprechende Akzeptorkomponenten wurden entsprechend den Ergebnissen einer eigenen Analyse repräsentativer Ethinylverbindungen der CSD unter Berücksichtigung früherer Untersuchungen ausgewählt. Es gelang die Darstellung von zwei Kokristallen des 1,3,5-Triethinylbenzols, acht Kokristallen des Ethins und fünf Gashydraten, darunter das des Ethins. Zu Vergleichszwecken wurden sechzehn weitere Packungen analysiert, zumeist die literaturbekannten Packungen der Einzelsubstanzen neben drei Kokristallen des Broms.

Als Ergebnis der vergleichenden Analysen kann festgehalten werden: Ethin und die Ethinylgruppe bilden Wasserstoffbrückenbindungen zu den Akzeptormolekülen, wenn keine stärkeren Wasserstoffbrückendonoren vorliegen. Einige Merkmale der Packungen der reinen Substanzen bleiben erhalten. Es bilden sich jedoch auch neue Muster und insbesondere auch neue Netzwerke mit Ethin bzw. der Ethinylverbindung. Die Kokristalle des Ethins zeigen große Ähnlichkeit mit den jeweilig vergleichbaren Kokristallen des Broms. Die Dimensionalität der gebildeten Netzwerke konnte nicht vorhergesagt werden. Sie war unabhängig von der Anzahl der Wasserstoffbrückenakzeptorpositionen. Wenn stärkere, z.B. hydroxyliche, Wasserstoffbrückendonoren vorhanden sind, bilden zunächst diese ein Netzwerk mit entsprechenden Akzeptoren, dann erst folgen die Wasserstoffbrückenbindungen des Ethins. Entsprechend der Dimensionalität des zuerst gebildeten Netzwerks führt dies zu Einschlussverbindungen: mit Methanol zu einem Interkalat und mit Wasser zu einem Gashydrat.

Somit konnte gezeigt werden, dass das gewählte Vorgehen geeignet ist, wichtige, neue Informationen über Wasserstoffbrückenbindungen der Ethin-

nylgruppe zu erhalten. Besonders die Kokristalle von Ethin erlauben Einblicke in das Wechselspiel schwacher und starker Wasserstoffbrückenbindungen in Mehrkomponentensystemen, dessen Verständnis für viele technische und biologische Fragestellungen von großer Bedeutung ist.

Die hier begonnenen Arbeiten können und müssen jedoch noch in Breite und Tiefe fortgeführt werden, um ein umfassendes Bild der intermolekularen Wechselwirkungen der Ethinylgruppe zu erhalten.



Kapitel 9

Anhänge

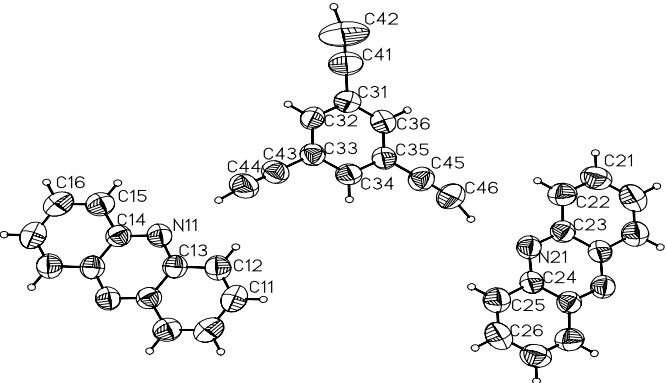
9.1 Daten zu den Röntgenstrukturanalysen

Die Messung der Röntgenstrukturdaten aller Verbindungen, außer der des Kokristalls von 1,3,5-Triethinylbenzol und Phenazin **22**, erfolgte auf einem Siemens SMART 1K. Verwendet wurde eine Molybdän-Röntgenröhre $\lambda=0,71073 \text{ \AA}$ und ein Graphitmonochromator. Zur Datenreduktion wurde das Programm SAINT V6.02A verwendet. Die Absorptionskorrektur mit SADABS V2.03 durchgeführt. Die Messung des Kokristalls von 1,3,5-Triethinylbenzol und Phenazin **22** erfolgte auf einem Siemens P4. Verwendet wurde eine Molybdän-Röntgenröhre $\lambda=0,71073 \text{ \AA}$ und ein Graphitmonochromator.

Die Strukturlösungen und Verfeinerungen wurde mit dem Programmpaket SHELXTL V6.12a unternommen.

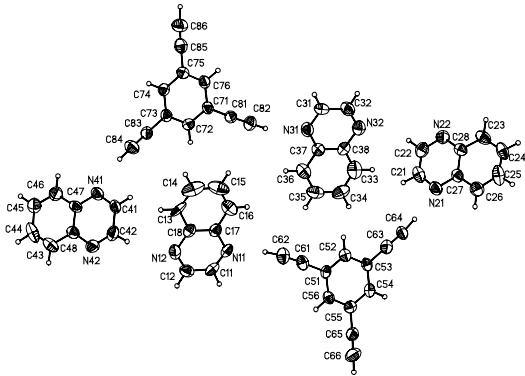
9.1.1 1,3,5-Triethinylbenzol und Phenazin 22

Tabelle 9-1: Daten zur Strukturbestimmung von **22**.

Name: 1,3,5-Triethinyl- benzol : Phenazin 1:2 Formel: $C_{12}H_6 \cdot 2[C_{12}H_8N_2]$ Code: ctaxmk0p Kristall: Quader, gelb Größe [mm]: 0,1x0,2x0,5 aus Pentan			
Messung	Zelldaten		
Siemens P4, ω scan	Raumgruppe:	$P2_1/c$	a [Å] 3,9925(6)
	Z:	4	b [Å] 17,468(3)
	Volumen [Å ³]:	1823,8(4)	c [Å] 26,152(3)
Messtemperatur [K]: 293(2)	Reflexe (Zelle):	50	α [°] 90
θ (Messung) [°] 1,95–22,51	θ (Zelle) [°]:	20–25	β [°] 90,504(6)
$-4 \leq h \leq 0$; $0 \leq k \leq 18$; $-28 \leq l \leq 28$	Dichte [gcm ⁻³]:	1,203	γ [°] 90
Datenreduktion	Verfeinerung		
μ [cm ⁻¹]: 0,071	Daten/ Restraints/ Parameter	1352/ 0/ 236	
Abs-Korrektur: keine	Goodness-of-fit:	1,027	
	Gewichtung:	0,0847 / 0,2774	
	R_1 / wR_2 (beob.):	0,0679 / 0,1572	
Reflexe: 2790	R_1 / wR_2 (alle):	0,1264 / 0,1909	
Unabhängige: 2385			
R_{int} : 0,0502	$e_{min/max}$ [eÅ ⁻³]:	-0,166 / 0,150	
Die Wasserstoffatome wurden in idealisierter Geometrie reitend mit 1,2-fachem isotropen Versetzungsparameter des äquivalenten U_{ij} des entsprechenden Kohlenstoffatoms verfeinert. Die Ethinylwasserstoffatome wurden aus der Fourierkarte lokalisiert und mit 1,2-fachem isotropen Versetzungsparameter des äquivalenten U_{ij} des entsprechenden Kohlenstoffatoms reitend verfeinert.			

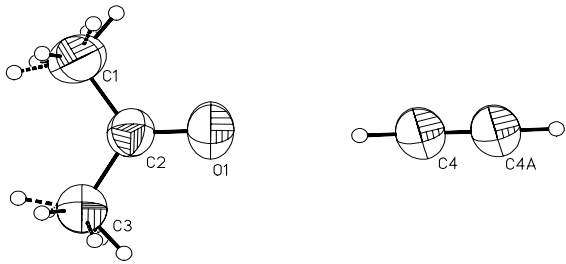
9.1.2 1,3,5-Triethinylbenzol und Chinoxalin 23

Tabelle 9-2: Daten zur Strukturbestimmung von 23.

Name: 1,3,5-Triethinyl- benzol : Chinoxalin 1:2 Formel: $C_{12}H_6 \cdot 2[C_{16}H_6N_2]$ Code: ftexmk1m Kristall: nadelförmig Größe [mm]: 0,1 x 0,1 x 0,1 durch Sublimation			
Messung	Zelldaten		
4 Runs in ω mit 636 Frames	Raumgruppe: $Pca2_1$	a [Å]	30,579(3)
$\phi = 0,88,180,270$ [°]	Z: 8	b [Å]	3,9247(3)
$d = 4,457$ cm	Volumen [Å ³]: 4429,3(6)	c [Å]	36,907(3)
Messtemperatur [K]: 213(2)	Reflexe (Zelle): 7583	α [°]	90
θ (Messung) [°] 2,12–28,33	θ (Zelle) [°]: 2,207–22,295	β [°]	90
Vollständigkeit [%]: 99,7	Dichte [gcm ⁻³]: 1,231	γ [°]	90
Datenreduktion	Verfeinerung		
μ [cm ⁻¹]: 0,074	Daten/ Restraints/ Parameter	5379/ 1/ 577	
Abs-Korrektur: empirisch	Goodness-of-fit:	0,882	
R_{merge} (vor/nach): 0,070/0,039	Gewichtung:	0,0803	
Transmission: 0,79/1,00	R_1 / wR_2 (beob.):	0,0664 / 0,1352	
Reflexe: 56599	R_1 / wR_2 (alle):	0,1307 / 0,1531	
Unabhängige: 11029	Flackparameter:	-1(3)	
R_{int} : 0,0725	$e_{\text{min/max}}$ [eÅ ⁻³]:	-0,192 / 0,417	
Die Wasserstoffatome wurden in idealisierter Geometrie reitend mit 1,2-fachem isotropen Versetzungsparameter des äquivalenten U_{ij} des entsprechenden Kohlenstoffatoms verfeinert. Die Ethinylwasserstoffatome H62, H64 und H82 wurden aus der Fourierkarte lokalisiert und mit 1,2-fachem isotropen Versetzungsparameter des äquivalenten U_{ij} des entsprechenden Kohlenstoffatoms reitend verfeinert.			

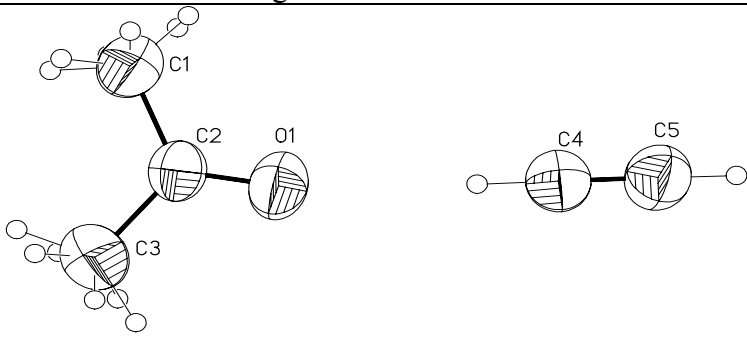
9.1.3 Ethin und Aceton 25(α)

Tabelle 9-3: Daten zur Strukturbestimmung von 25.

Name: Ethin: Aceton 1:2 Formel: $C_2H_2 : 2[C_3H_6O]$ Code: eiaxmk1m Kristall: oligokristallin Größe [mm]: < 0,3 Zuchttemperatur [K]: 162			
Messung	Zelldaten		
1 Run in ω , 780 Frames, $\phi = 0^\circ$, $d = 4,410$ cm	Raumgruppe:	$P2_1/n$	a [Å] 5,760(3)
Messtemperatur [K]: 159(2)	Z:	4	b [Å] 10,353(5)
θ (Messung) [°] 3,11–28,37	Volumen [Å ³]:	505,6(4)	c [Å] 8,870(4)
Vollständigkeit [%]: 88	Reflexe (Zelle):	466	α [°] 90
	θ (Zelle) [°]:	3,1–21,8	β [°] 107,127(12)
	Dichte [gcm ⁻³]:	0,934	γ [°] 90
Datenreduktion	Verfeinerung		
μ [cm ⁻¹]: 0,066	Daten/ Restraints/ Parameter	681/ 0/ 53	
Abs-Korrektur: empirisch	Goodness-of-fit:	1,023	
R_{merge} (vor/nach): 0,036/0,020	Gewichtung:	0,01028 / 0,0489	
Transmission: 0,58/1,00	R_1 / wR_2 (beob.):	0,0589 / 0,1596	
Reflexe: 1175	R_1 / wR_2 (alle):	0,0924 / 0,1948	
Unabhängige: 1116			
R_{int} : 0,0416	$e_{\text{min/max}}$ [eÅ ⁻³]:	-0,107 / 0,199	
Die Wasserstoffatome des Acetons wurden in idealisierter Geometrie reitend mit 1,5-fachem isotropen Versetzungsparameter des äquivalenten U_{ij} des entsprechenden Kohlenstoffatoms verfeinert. Sie sind fehlgeordnet mit Besetzungsfaktoren von 0,68/0,32 und 0,89/0,11. Das Ethinylwasserstoffatom wurde aus der Fourierkarte lokalisiert und ohne Constraints mit 1,5-fachem isotropen Versetzungsparameter des äquivalenten U_{ij} des entsprechenden Kohlenstoffatoms verfeinert.			

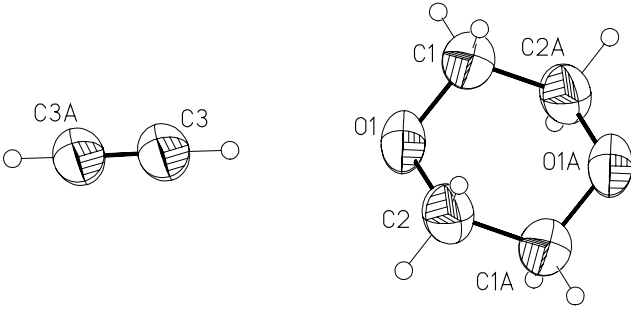
9.1.4 Ethin und Aceton 28

Tabelle 9-4: Daten zur Strukturbestimmung von 28.

Name: Ethin : Aceton 1:1 Formel: $C_2H_2 \cdot C_3H_6O$ Code: eiaxmk2m Kristall: oligokristallin Größe [mm]: <0,3 Zuchttemperatur [K]: 162			
Messung	Zelldaten		
1 Run in ω , 780 Frames, $\phi = 0^\circ$, $d = 4,410$ cm	Raumgruppe: $P2_1/c$	a [Å]	7,195(4)
	Z: 4	b [Å]	8,152(3)
	Volumen [Å ³]: 601,0(5)	c [Å]	10,729(6)
Messtemperatur [K]: 159(2)	Reflexe (Zelle): 546	α [°]	90
θ (Messung)[°] 2,96–28,36	θ (Zelle)[°]: 2,96–22,84	β [°]	107,241(8)
Vollständigkeit [%]: 99,4	Dichte [gcm ⁻³]: 0,930	γ [°]	90
Datenreduktion	Verfeinerung		
μ [cm ⁻¹]: 0,063	Daten/ Restraints/ Parameter	818/ 0/ 65	
Abs-Korrektur: empirisch	Goodness-of-fit:	1,042	
R_{merge} (vor/nach): 0,042/0,021	Gewichtung:	0,064 / 0,0437	
Transmission: 0,53/1,00	R_1 / wR_2 (beob.):	0,0557 / 0,1252	
Reflexe: 1605	R_1 / wR_2 (alle):	0,1076 / 0,1630	
Unabhängige: 1493			
R_{int} : 0,0587	$e_{\text{min/max}}$ [eÅ ⁻³]:	-0,106 / 0,244	
Die Wasserstoffatome des Acetons wurden in idealisierter Geometrie reitend mit 1,5-fachem isotropen Versetzungsparameter des äquivalenten U_{ij} des entsprechenden Kohlenstoffatoms verfeinert. Sie sind fehlgeordnet mit Besetzungsfaktoren von 0,89/0,11 und 0,88/0,12. Die Ethinwasserstoffatome wurde aus der Fourierkarte lokalisiert und ohne Constraints mit 1,5-fachem isotropen Versetzungsparameter des äquivalenten U_{ij} des entsprechenden Kohlenstoffatoms verfeinert.			

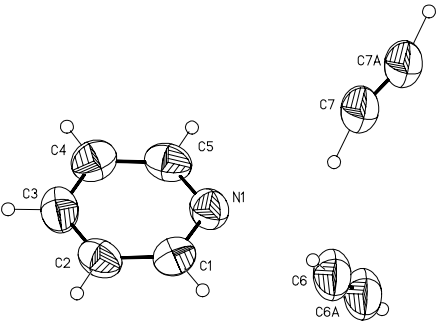
9.1.5 Ethin und Dioxan 30

Tabelle 9-5: Daten zur Strukturbestimmung von **30**.

Name: Ethin : Dioxan 1:1					
Formel: C ₂ H ₂ · C ₄ H ₈ O ₂					
Code: edixmk10					
Kristall: oligokristallin					
Größe [mm]: <0,3					
Zuchttemperatur [K]: 218					
Messung	Zelldaten				
1 Run in ω , 740 Frames, $\phi = 0^\circ$, $d = 4,4570$ cm	Raumgruppe:	$P\bar{1}$	a [Å]	4,2559(16)	
	Z:	1	b [Å]	6,149(3)	
	Volumen [Å ³]:	171,84(12)	c [Å]	6,589(3)	
Messtemperatur [K]: 213(2)	Reflexe (Zelle):	315	α [°]	86,017(8)	
θ (Messung)[°] 3,10–28,28	θ (Zelle)[°]:	3,1–27,2	β [°]	87,749(8)	
Vollständigkeit [%]: 77	Dichte [gcm ⁻³]:	1,103	γ [°]	88,434(9)	
Datenreduktion	Verfeinerung				
μ [cm ⁻¹]: 0,082	Daten/ Restraints/ Parameter		469/ 0/ 41		
Abs-Korrektur: keine	Goodness-of-fit:		1,033		
	Gewichtung:		0,0955 /	0,0046	
	R_1 / wR_2 (beob.):		0,0475 /	0,1318	
Reflexe: 660	R_1 / wR_2 (alle):		0,0662 /	0,1450	
Unabhängige: 658					
R_{int} : 0,0484	$e_{min/max}$ [eÅ ⁻³]:		-0,130 /	0,248	
Die Wasserstoffatome des Dioxans wurden in idealisierter Geometrie reitend mit 1,2-fachem isotropen Versetzungsparameter des äquivalenten U_{ij} des entsprechenden Kohlenstoffatoms verfeinert. Die Ethinwasserstoffatom wurde aus der Fourierkarte lokalisiert und ohne Constraints verfeinert.					

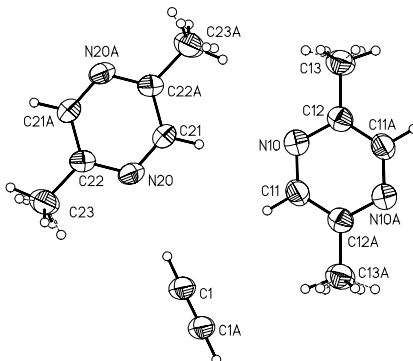
9.1.6 Ethin und Pyridin 33

Tabelle 9-6: Daten zur Strukturbestimmung von 33.

Name: Ethin : Pyridin 1:1			
Formel: $C_2H_2 \cdot C_6H_5N$			
Code: pyaxdbm			
Kristall: zylindrisch			
Ø [mm]: 0,3			
Zuchttemperatur [K]: 195			
Messung	Zelldaten		
1 Run in ω , 740 Frames, $\phi = 0^\circ$ $d = 4,429$ cm	Raumgruppe: $P2_1/n$	a [Å]	5,8794(12)
	Z: 4	b [Å]	7,3447(16)
	Volumen [Å ³]: 694,8(3)	c [Å]	16,090(4)
Messtemperatur [K]: 185(2)	Reflexe (Zelle): 958	α [°]	90,000(4)
θ (Messung)[°] 2,53–28,33	θ (Zelle)[°]: 2,53–28,33	β [°]	90,647(5)
Vollständigkeit [%]: 90	Dichte [gcm ⁻³]: 1,005	γ [°]	90,000(5)
Datenreduktion	Verfeinerung		
μ [cm ⁻¹]: 0,060	Daten/ Restraints/ Parameter	1081/ 0/ 74	
Abs-Korrektur: empirisch	Goodness-of-fit:	1,050	
R_{merge} (vor/nach): 0,043/0,017	Gewichtung:	0,1149 / 0,0243	
Transmission: 0,86/1,00	R_1 / wR_2 (beob.):	0,0602 / 0,1617	
Reflexe: 2734	R_1 / wR_2 (alle):	0,0797 / 0,1830	
Unabhängige: 1565			
R_{int} : 0,0184	$e_{\text{min/max}}$ [eÅ ⁻³]:	-0,240 / 0,203	
<p>Die Wasserstoffatome des Pyridins wurden in idealisierter Geometrie reitend mit 1,2-fachem isotropen Versetzungsparameter des äquivalenten U_{ij} des entsprechenden Kohlenstoffatoms verfeinert. Die Ethinwasserstoffatome wurden aus der Fourierkarte lokalisiert und mit 1,2-fachem isotropen Versetzungsparameter des äquivalenten U_{ij} des entsprechenden Kohlenstoffatoms reitend verfeinert.</p>			

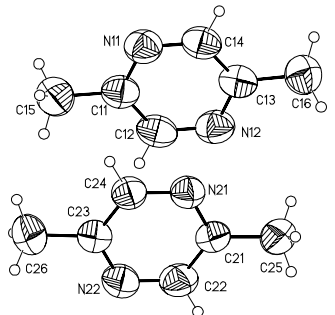
9.1.7 Ethin und 2,5-Dimethylpyrazin 37

Tabelle 9-7: Daten zur Strukturbestimmung von 37.

Name:	Ethin :				
2,5-Dimethylpyrazin 1:2					
Formel: C ₂ H ₂ · 2[C ₆ H ₈ N ₂]					
Code: epuxmk20					
Kristall: oligokristallin					
Größe [mm]: <0,30					
Zuchttemperatur [K]: 251					
Messung		Zelldaten			
1 Run in ω , 760 Frames, $\phi = 0^\circ$, $d = 4,457$ cm Messtemperatur [K]: 153(2) θ (Messung)[$^\circ$] 2,34–28,31 Vollständigkeit [%]: 67	Raumgruppe:	$P\bar{1}$	a [Å]	6,0278(17)	
	Z:	1	b [Å]	7,2891(18)	
	Volumen [Å ³]:	364,62(17)	c [Å]	9,014(3)	
	Reflexe (Zelle):	681	α [°]	75,493(5)	
	θ (Zelle)[$^\circ$]:	2,339–28,272	β [°]	89,382(5)	
	Dichte [gcm ⁻³]:	1,104	γ [°]	72,422(7)	
Datenreduktion		Verfeinerung			
μ [cm ⁻¹]:	0,069	Daten/ Restraints/ Parameter		917/	0/ 84
Abs-Korrektur:	keine	Goodness-of-fit:		1,033	
		Gewichtung:		0,0878	
		R_1 / wR_2 (beob.):		0,0467	/ 0,1250
Reflexe:	1527	R_1 / wR_2 (alle):		0,0567	/ 0,1296
Unabhängige:	1218				
R_{int} :	0,0186	$e_{min/max}$ [eÅ ⁻³]:		-0,162	/ 0,194
Die Wasserstoffatome des Diemethylpyrazins wurden in idealisierter Geometrie reitend mit 1,2- bzw. 1,5-fachem isotropen Versetzungsparameter des äquivalenten U_{ij} des entsprechenden Kohlenstoffatoms verfeinert. Die Methylwasserstoffatome sind fehlgeordnet mit Besetzungsfaktoren von 0,85/0,14 und 0,72/0,28. Das Ethinwasserstoffatom wurde aus der Fourierkarte lokalisiert und ohne Constraints verfeinert.					

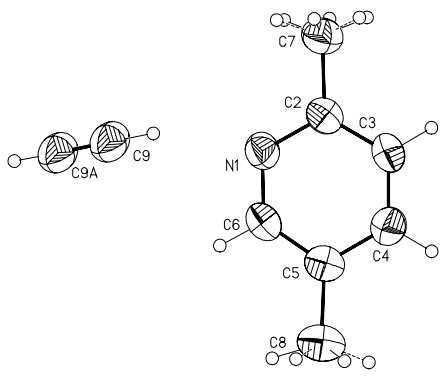
9.1.8 2,5-Dimethylpyrazin 39

Tabelle 9-8: Daten zur Strukturbestimmung von 39.

Name: 2,5-Dimethylpyrazin			
Formel:	C ₆ H ₈ N ₂		
Code:	epuxmk60		
Kristall:	zylindrisch		
Ø [mm]:	0,30		
Zuchttemperatur [K]:	255		
Messung		Zelldaten	
1 Run in ω , 760 Frames, $\phi = 0^\circ$, $d = 4,457$ cm		Raumgruppe:	$P2_12_12_1$
		Z:	8
Messtemperatur [K]: 153(2)		Volumen [\AA^3]:	1219,9(12)
		Reflexe (Zelle):	913
θ (Messung)[$^\circ$]: 2,69–28,33		θ (Zelle)[$^\circ$]:	2,553–24,140
		Dichte [gcm^{-3}]:	1,178
Vollständigkeit [%]:	96	a [\AA]	9,177(5)
		b [\AA]	9,940(6)
		c [\AA]	13,373(8)
		α [$^\circ$]	90
		β [$^\circ$]	90
		γ [$^\circ$]	90
Datenreduktion		Verfeinerung	
μ [cm^{-1}]:	0,074	Daten/ Restraints/ Parameter	1356/ 0/ 150
Abs-Korrektur:	empirisch	Goodness-of-fit:	0,941
R_{merge} (vor/nach):	0,053/0,036	Gewichtung:	0,0651
Transmission:	0,85/1	R_1 / wR_2 (beob.):	0,0499 / 0,1114
Reflexe:	5125	R_1 / wR_2 (alle):	0,1320 / 0,1467
Unabhängige:	2927	Flackparameter:	0(4)
R_{int} :	0,0358	$e_{\text{min/max}}$ [$\text{e}\text{\AA}^{-3}$]:	-0,164 / 0,107
<p>Die Wasserstoffatome des Dimethylpyrazins wurden in idealisierter Geometrie reitend mit 1,2- bzw. 1,5-fachem isotropen Versetzungsparameter des äquivalenten U_{ij} des entsprechenden Kohlenstoffatoms verfeinert. Die Fehlordnung der Methylwasserstoffatome beträgt etwa 10% und wurde vernachlässigt.</p>			

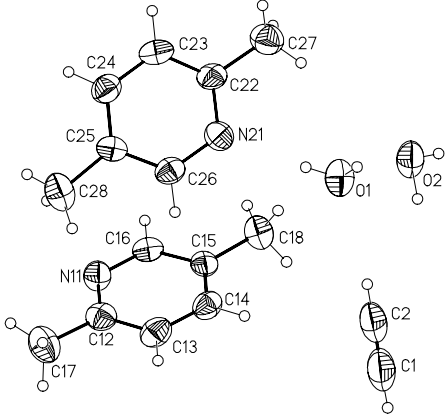
9.1.9 Ethin und 2,5-Dimethylpyridin 41

Tabelle 9-9: Daten zur Strukturbestimmung von **41**.

Name:	Ethin :				
2,5-Dimethyl-pyridin 1:2					
Formel: C ₂ H ₂ · 2[C ₇ H ₉ N]					
Code: eluxmk2n					
Kristall: oligokristallin					
Größe [mm]: <0,30					
Zuchttemperatur [K]: 205					
Messung		Zelldaten			
1 Run in ω , 760 Frames,	Raumgruppe:	$P2_1/c$	a [Å]	4,905(3)	
$\phi = 0^\circ$	Z:	4	b [Å]	12,121(9)	
$d = 4,410$ cm	Volumen [Å ³]:	778,6(10)	c [Å]	13,266(10)	
Messtemperatur [K]: 205(2)	Reflexe (Zelle):	1044	α [°]	90	
θ (Messung)[°] 2,29–28,43	θ (Zelle)[°]:	2,290–28,186	β [°]	99,216(14)	
Vollständigkeit [%]: 76%	Dichte [gcm ⁻³]:	1,025	γ [°]	90	
Datenreduktion		Verfeinerung			
μ [cm ⁻¹]: 0,061	Daten/ Restraints/ Parameter	877/ 0/ 90			
Abs-Korrektur: keine	Goodness-of-fit:	1,169			
Reflexe: 1566	Gewichtung:	0,1489 / 0,1587			
R_{int} : 0,1880	R_1 / wR_2 (beob.):	0,0733 / 0,2011			
Daten auf $\theta=25^\circ$ begrenzt:	R_1 / wR_2 (alle):	0,0890 / 0,2399			
Vollständigkeit [%]: 83%					
Unabhängige: 1140	$e_{min/max}$ [eÅ ⁻³] :	-0,305 / 0,385			
Die Wasserstoffatome des Diemethylpyridins wurden in idealisierter Geometrie reitend mit 1,2- bzw. 1,5-fachem isotropen Versetzungsparameter des äquivalenten U_{ij} des entsprechenden Kohlenstoffatoms verfeinert. Die Methylwasserstoffatome sind fehlgeordnet mit Besetzungsfaktoren von 0,79/0,21 und 0,62/0,38. Das Ethinwasserstoffatom wurde aus der Fourierkarte lokalisiert und ohne Constraints verfeinert.					

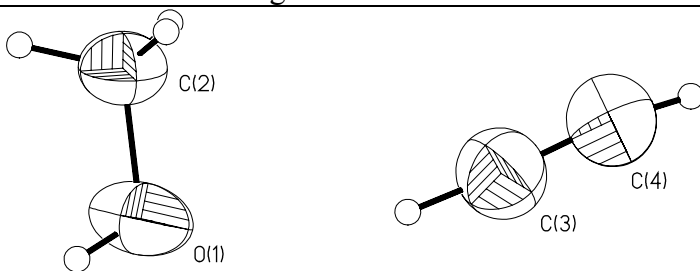
9.1.10 Ethin und 2,5-Dimethylpyridin Hydrat 42

Tabelle 9-10: Daten zur Strukturbestimmung von 42.

Name: Ethin : Wasser : 2,5-Dimethylpyridin 1:2:2 Formel: C ₂ H ₂ · 2[H ₂ O] · 2[C ₇ H ₉ N] Code: eluxmk4a Kristall: oligokristallin Größe [mm]: <0,30 Zuchttemperatur [K]: 206				
Messung	Zelldaten			
1 Run in ω , 760 Frames, $\phi = 0^\circ$, $d = 4,457$ cm	Raumgruppe:	$P2_1/c$	a [Å]	9,447(8)
	Z:	4	b [Å]	19,40(2)
	Volumen [Å ³]:	1691(3)	c [Å]	9,457(9)
Messtemperatur [K]: 205(2)	Reflexe (Zelle):	655	α [°]	90
θ (Messung)[°] 2,10–22,50	θ (Zelle)[°]:	3,847–22,65	β [°]	102,62(3)
Vollständigkeit [%]: 81	Dichte [gcm ⁻³]:	1,085	γ [°]	90
Datenreduktion	Verfeinerung			
μ [cm ⁻¹]: 0,072	Daten/ Restraints/ Parameter		1140/ 0/ 198	
Abs-Korrektur: empirisch	Goodness-of-fit:		0,989	
R_{merge} (vor/nach): 0,073/0,049	Gewichtung:		0,0760	
Transmission: 0,72/1,00	R_1 / wR_2 (beob.):		0,0615 / 0,1383	
Reflexe: 4353	R_1 / wR_2 (alle):		0,1080 / 0,1664	
Unabhängige: 1798				
R_{int} : 0,0721	$e_{\text{min/max}}$ [eÅ ⁻³] :		-0,194 / 0,191	
Die Wasserstoffatome des Diemethylpyridins und des Ethins wurden in idealisierter Geometrie reitend mit 1,2- bzw. 1,5-fachem isotropen Versetzungsparameter des äqui-				
valenten U_{ij} des entsprechenden Kohlenstoffatoms verfeinert. Die Wasserstoffatome des				
Wassers wurden aus der Fourierkarte lokalisiert und mit 1,2- bzw. 1,5-fachem isotropen				
Versetzungsparameter des äquivalenten U_{ij} des entsprechenden Sauerstoffatoms verfei-				
nert.				

9.1.11 Ethin und Methanol 45

Tabelle 9-11: Daten zur Strukturbestimmung von 45.

Name: Ethin : Methanol 1:1				
Formel: C ₂ H ₂ · CH ₃ OH				
Code: emaxmk0m				
Kristall: oligokristallin				
Größe [mm]: <0,30				
Zuchttemperatur [K]: 161				
Messung	Zelldaten			
1 Run in ω , 760 Frames, $\phi = 0^\circ$ $d = 4,457$ cm	Raumgruppe:	$P2_12_12_1$	a [Å]	4,573(5)
	Z:	4	b [Å]	7,327(9)
	Volumen [Å ³]:	440,9(9)	c [Å]	13,158(17)
Messtemperatur [K]: 155(2)	Reflexe (Zelle):	204	α [°]	90
θ (Messung)[°] 3,10–28,27	θ (Zelle)[°]:	3,2–16,6	β [°]	90
Vollständigkeit [%]: 96	Dichte [gcm ⁻³]:	0,875	γ [°]	90
Datenreduktion	Verfeinerung			
μ [cm ⁻¹]: 0,064	Daten/ Restraints/ Parameter		439/ 0/ 48	
Abs-Korrektur: empirisch	Goodness-of-fit:		0,987	
R_{merge} (vor/nach): /	Gewichtung:		0,0646 /	0,0185
Transmission: 0,61/1	R_1 / wR_2 (beob.):		0,0639 /	0,1470
Reflexe: 661	R_1 / wR_2 (alle):		0,1787 /	0,2062
Unabhängige: 661	Flackparameter:		5(5)	
R_{int} : 0,0771	$e_{\text{min/max}}$ [eÅ ⁻³] :		-0,114 /	0,255
Die Wasserstoffatome der Methylgruppe wurden in idealisierter Geometrie reitend mit gleichem isotropen Versetzungsparameter verfeinert. Das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe wurde in idealisierter Geometrie ohne Constraints mit 1,5-fachem isotropen Versetzungsparameter des äquivalenten U_{ij} des Sauerstoffatoms verfeinert. Die Ethinwasserstoffatome wurden aus der Fourierkarte lokalisiert und ohne Constraints verfeinert.				

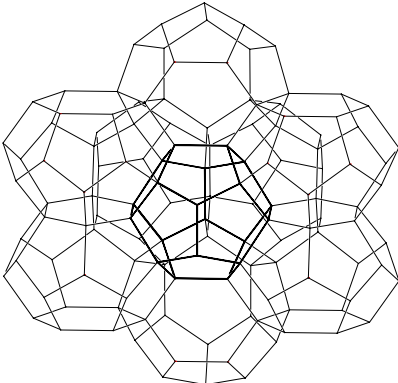
9.1.12 2,6-Di-*tert*-butylpyridin 48

Tabelle 9-12: Daten zur Strukturbestimmung von 48.

Name:				
Ethin : 2,6-Di- <i>t</i> -butylpyridin				
Formel: C ₁₃ H ₂₁ N · 0,19 C ₂ H ₂				
Code:	bakxmk10			
Kristall:	zylindrisch			
Ø [mm]:	0,3			
Zuchttemperatur [K]:	193			
Messung	Zelldaten			
1 Run in ω , 766 Frames,	Raumgruppe:	$P\bar{4}2_1c$	a [Å]	9,6994(7)
$\phi = 0$ [°]	Z:	4	b [Å]	9,6994(7)
$d = 4,457$ cm	Volumen [Å ³]:	1281,10(19)	c [Å]	13,6174(15)
Messtemperatur [K]: 193(2)	Reflexe(Zelle):	2397	α [°]	90
2θ (Messung)[°] 2,58–28,30	2θ (Zelle)[°]:	2,58–28,02	β [°]	90
Vollständigkeit [%]: 98	Dichte [gcm ⁻³]:	1,018	γ [°]	90
Datenreduktion	Verfeinerung			
μ [cm ⁻¹]: 0,059	Daten/ Restraints/ Parameter: 1355/ 0/ 70			
Abs-Korrektur: empirisch	Goodness-of-fit: 1,100			
R_{merge} (vor/nach): 0,026/0,022	Gewichtung: 0,0734 / 0,0882			
Transmission: 0,94/1,00	R_1 / wR_2 (beob.): 0,0478 / 0,1175			
Reflexe: 5195	R_1 / wR_2 (alle): 0,0552 / 0,1247			
Unabhängige: 1555	Flackparameter: 2(5)			
R_{int} : 0,0220	$e_{\text{min/max}}$ [eÅ ⁻³] : -0,151 / 0,230			
Die Wasserstoffatome wurden in idealisierter Geometrie reitend mit 1,2- bzw. 1,5-fachem isotropen Versetzungsparameter des äquivalenten U_{ij} des entsprechenden Kohlenstoffatoms verfeinert. Das Ethinmolekül ist auf der speziellen Lage b vollständig fehlgeordnet. Die Gesamtelektronenzahl in der Kavität entspricht bei Modellierung mit Hilfe der Streufaktoren eines Wasserstoffatoms 5,32(18) e ⁽⁻⁾ .				

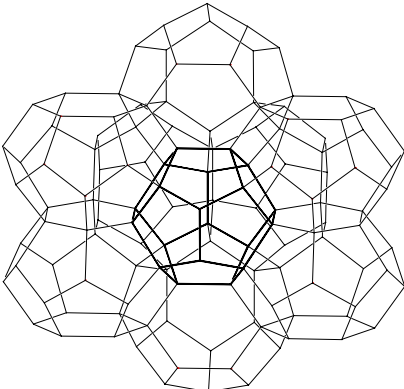
9.1.13 Methan mit Wasser 49

Tabelle 9-13: Daten zur Strukturbestimmung von 49.

Name: Methanhydrat Formel: $(\text{CH}_4)_8 (\text{H}_2\text{O})_{46}$ Code: xdablt2a Kristall: oligokristallin \varnothing [mm]: max. 0,3 Zuchttemperatur [K]: 271			
Messung	Zelldaten		
1 Run in ω , 740 Frames, $\phi = 0^\circ$ $d = 5,121 \text{ cm}$ Messtemperatur [K]: 123(2) θ (Messung)[$^\circ$]: 3,84–28,23 Vollständigkeit [%]: 99	Raumgruppe: $Pm\bar{3}n$ Z: 1 Volumen [\AA^3]: 1675,6(8) Reflexe (Zelle): 1038 θ (Zelle)[$^\circ$]: 3,43–26,41 Dichte [gcm^{-3}]: 0,948	a [\AA]: 11,877(3) b [\AA]: 11,877(3) c [\AA]: 11,877(3) α [$^\circ$]: 90 β [$^\circ$]: 90 γ [$^\circ$]: 90	
Datenreduktion	Verfeinerung		
μ [cm^{-1}]: 0,099 Abs-Korrektur: empirisch R_{merge} (vor/nach): 0,09/0,05 Transmission: 0,885 Reflexe: 5581 Unabhängige: 399 R_{int} : 0,0743	Daten/ Restraints/ Parameter: 268/ 0/ 30 Goodness-of-fit: 1,094 Gewichtung: 0,0367 / 0,1641 R_1 / wR_2 (beob.): 0,0379 / 0,0759 R_1 / wR_2 (alle): 0,0682 / 0,0887 $e_{\text{min/max}}$ [$\text{e}\text{\AA}^{-3}$]: -0,148 / 0,214		
Eine detaillierte Beschreibung der Zucht und Verfeinerung findet sich in Kapitel 6.			

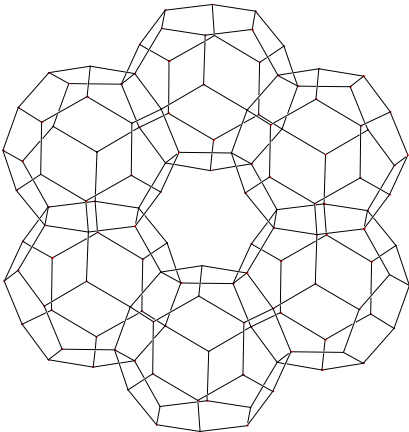
9.1.14 Ethin mit Wasser 50

Tabelle 9-14: Daten zur Strukturbestimmung von 50.

Name:	Ethinhydrat				
Formel:	(C ₂ H ₂) ₈ (H ₂ O) ₄₆				
Code:	eiwxmk5m				
Kristall:	oligokristallin				
Ø [mm]:	0,30				
Zuchttemperatur [K]:	271				
Messung	Zelldaten				
1 Run in ω , 780 Frames, $\phi = 0$ [°] $d = 4,4570$ cm	Raumgruppe:	$Pm\bar{3}n$	a [Å]	11,895(3)	
	Z:	1	b [Å]	11,895(3)	
	Volumen [Å ³]:	1683,0(8)	c [Å]	11,895(3)	
Messtemperatur [K]: 143(2)	Reflexe (Zelle):	978	α [°]	90	
θ (Messung)[°] 2,42–28,25	θ (Zelle)[°]:	3,425–26,941	β [°]	90	
Vollständigkeit [%]: 100	Dichte [gcm ⁻³]:	1,023	γ [°]	90	
Datenreduktion	Verfeinerung				
μ [cm ⁻¹]: 0,104	Daten/ Restraints/ Parameter		248/	3/	41
Abs-Korrektur: empirisch	Goodness-of-fit:		1,269		
R_{merge} (vor/nach): 0,092/0,074	Gewichtung:		0,042	/	1,0524
Transmission: 0,76/1,00	R_1 / wR_2 (beob.):		0,0388	/	0,0886
Reflexe: 406	R_1 / wR_2 (alle):		0,0984	/	0,1418
Unabhängige: 406					
R_{int} : 0,1093	$e_{\text{min/max}}$ [eÅ ⁻³] :		-0,172	/	0,214
Eine detaillierte Beschreibung der Zucht und der Verfeinerung findet sich in Kapitel 6.					

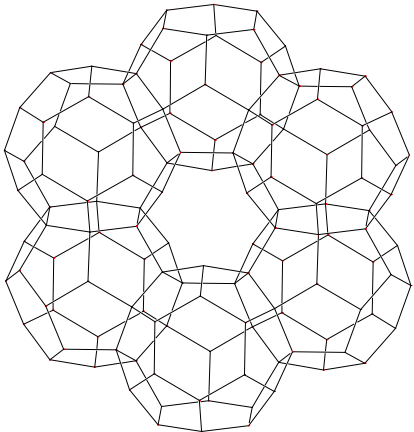
9.1.15 Propan mit Wasser 51

Tabelle 9-15: Daten zur Strukturbestimmung von **51**.

Name:	Propanhydrat			
Formel:	$(C_3H_8)_8 (H_2O)_{136}$			
Code:	pro4hy4m			
Kristall:	oligokristallin			
\varnothing_{\max} [mm]:	0,3			
Zuchttemperatur [K]:	271			
Messung		Zelldaten		
1 Run in ω , $\theta = -32^\circ$ und 1	Raumgruppe:	$Fd\bar{3}m$	a [Å]	17,175(3)
Run in ω , $\theta = -42^\circ$, $\phi = 0^\circ$	Z:	1	b [Å]	17,175(3)
740 Frames; $d = 4,457$ cm	Volumen [Å ³]:	5066,0(15)	c [Å]	17,175(3)
Messtemperatur [K]: 123(2)	Reflexe (Zelle):	1078	α [°]	90
θ (Messung) [°] 2,05–36,71	θ (Zelle) [°]:	3,35–30,9	β [°]	90
Vollständigkeit [%]: 100	Dichte [gcm ⁻³]:	0,919	γ [°]	90
Datenreduktion		Verfeinerung		
μ [cm ⁻¹]: 0,097	Daten/ Restraints/ Parameter	278/	0/	37
Abs-Korrektur: empirisch	Goodness-of-fit:	1,159		
R_{merge} (vor/nach): 0,06/0,05	Gewichtung:	0,0531	/	0,9764
Transmission: 0,81/1,00	R_1 / wR_2 (beob.):	0,0465	/	0,0935
Reflexe _(merged, cut) : 372	R_1 / wR_2 (alle):	0,0575	/	0,0985
Unabhängige: 343				
R_{int} : 0,0699	$e_{\min/\max}$ [eÅ ⁻³]:	-0,132	/	0,342
Details zur Zucht, Datenreduktion und Verfeinerung finden sich in Kapitel 6.				

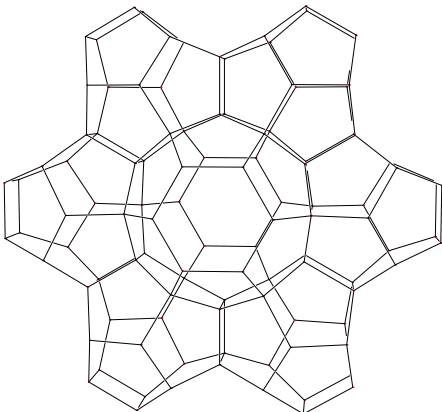
9.1.16 Propan, Methan, Ethanol und Wasser 52

Tabelle 9-16: Daten zur Strukturbestimmung von 52.

Name: Propan Methan Ethanol Hydrat Formel: $(C_3H_8)_8(CH_4)_{16}(H_2O)_{136}$ Code: wk8xmk21 Kristall: zylindrisch Ø [mm]: 0,3 Zuchttemperatur [K]: 271			
Messung	Zelldaten		
1 Run in ω , 780 Frames, $\phi = 0$ [°] $d = 4,410$ cm Messtemperatur [K]: 163(2) θ (Messung) [°]: 2,05–28,24 Vollständigkeit [%]: 100	Raumgruppe: $Fd\bar{3}m$ Z: 1 Volumen [Å ³]: 5081,8(5) Reflexe (Zelle): 2045 θ (Zelle) [°]: 3,351–27,886 Dichte [gcm ⁻³]: 1,000	a [Å] b [Å] c [Å] α [°] β [°] γ [°]	17,1925(10) 17,1925(10) 17,1925(10) 90 90 90
Datenreduktion	Verfeinerung		
μ [cm ⁻¹]: 0,101 Abs-Korrektur: empirisch R_{merge} (vor/nach): 0,029/0,023 Transmission: 0,94/1,00 Reflexe: 5236 Unabhängige: 343 R_{int} : 0,0240	Daten/ Restraints/ Parameter Goodness-of-fit: Gewichtung: R_1 / wR_2 (beob.): R_1 / wR_2 (alle): Flackparameter: $e_{\text{min/max}}$ [eÅ ⁻³]:	308/ 2/ 40 1,074 0,0554 / 2,2093 0,0362 / 0,0889 0,0394 / 0,0931 -0,116 / 0,257	
Details zur Zucht, Datenreduktion und Verfeinerung finden sich in Kapitel 6.			

9.1.17 Adamantan, Methan und Wasser 53

Tabelle 9-17: Daten zur Strukturbestimmung von **53**.

Name: Adamantan Methan Hydrat Formel: $C_{10}H_{16} (CH_4)_5 (H_2O)_{34}$ Code: mahxmk4m Kristall: oligocrystalline \varnothing_{\max} [mm]: 0,3 Zuchttemperatur [K]: 271					
Messung	Zelldaten				
1 Run in ω , 760 Frames, $\phi = 0$ [°] $d = 4,457$ cm Messtemperatur [K]: 123(2) θ (Messung)[°] 1,91–28,26 Vollständigkeit [%]: 84	Raumgruppe: $P6/mmm$ Z: 1 Volumen [Å³]: 1306,2(3) Reflexe (Zelle): 1474 θ (Zelle)[°]: 2,802–27,459 Dichte [gcm⁻³]: 1,054	a [Å] b [Å] c [Å] α [°] β [°] γ [°]	12,3304(17) 12,3304(17) 9,9206(16) 90 90 120		
Datenreduktion	Verfeinerung				
μ [cm⁻¹]: 0,103 Abs-Korrektur: empirisch R_{merge} (vor/nach): 0,062/0,046 Transmission: 0,86/1,00 Reflexe: 5463 Unabhängige: 585 R_{int} : 0,0545	Daten/ Restraints/ Parameter Goodness-of-fit: Gewichtung: R_1 / wR_2 (beob.): R_1 / wR_2 (alle): $e_{\text{min/max}}$ [eÅ⁻³]:	430/ 1,110 0,0531 / 0,0438 / 0,0641 / -0,363 /	65 0,2990 0,0949 0,1121 0,246		
Details zur Kristallzucht und Verfeinerung finden sich in Kapitel 6.					

9.2 Atomkoordinaten und Versetzungsparameter

Tabelle 9-18: Fraktionale Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope Versetzungsparameter [\AA^2] für **22**.

Atom	x	y	z	U(eq)
N11	1,5070(9)	0,4323(2)	0,02990(13)	0,0748(10)
C11	1,8876(11)	0,5681(3)	0,11706(17)	0,0870(14)
C12	1,7658(11)	0,5019(3)	0,09797(17)	0,0822(13)
C13	1,6280(10)	0,4993(3)	0,04810(15)	0,0664(11)
C14	1,3793(10)	0,4332(2)	-0,01777(16)	0,0655(11)
C15	1,2476(11)	0,3650(3)	-0,03915(18)	0,0840(14)
C16	1,1183(11)	0,3646(3)	-0,08753(19)	0,0863(14)
N21	0,1101(8)	0,4574(2)	0,45723(12)	0,0713(10)
C21	-0,2621(12)	0,3090(3)	0,5348(2)	0,0900(14)
C22	-0,1074(11)	0,3440(3)	0,49583(17)	0,0820(13)
C23	-0,0470(10)	0,4238(2)	0,49626(15)	0,0658(11)
C24	0,1602(10)	0,5334(3)	0,46052(15)	0,0655(11)
C25	0,3245(11)	0,5713(3)	0,42017(17)	0,0818(13)
C26	0,3724(12)	0,6483(3)	0,42246(18)	0,0903(14)
C31	0,7513(10)	0,1443(2)	0,24723(15)	0,0660(11)
C32	0,9126(10)	0,1798(2)	0,20686(15)	0,0678(11)
C33	0,9636(10)	0,2584(2)	0,20701(15)	0,0668(11)
C34	0,8577(10)	0,3006(2)	0,24893(14)	0,0689(12)
C35	0,7021(10)	0,2657(2)	0,28977(15)	0,0654(11)
C36	0,6470(10)	0,1875(3)	0,28861(15)	0,0696(12)
C41	0,6876(12)	0,0626(3)	0,24526(19)	0,0922(15)
C42	0,6307(15)	-0,0010(4)	0,2433(3)	0,150(3)
H42	0,6008	-0,0600	0,2312	0,180
C43	1,1168(11)	0,2957(2)	0,16381(17)	0,0768(13)
C44	1,2324(13)	0,3256(3)	0,12774(19)	0,0917(15)
H44	1,3492	0,3562	0,0985	0,110
C45	0,5864(11)	0,3107(3)	0,33280(17)	0,0763(13)
C46	0,4813(12)	0,3479(3)	0,36680(18)	0,0925(15)
H46	0,3637	0,3971	0,3901	0,111

Tabelle 9-19: Fraktionale Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope Versetzungsparameter [\AA^2] für **23**.

Atom	x	y	z	U(eq)
C11	0,21686(18)	0,5001(9)	0,67942(14)	0,0520(15)
N11	0,25676(14)	0,5596(9)	0,67289(10)	0,0498(9)
N12	0,18687(10)	0,7554(8)	0,62701(9)	0,0539(8)
C12	0,18159(13)	0,5915(12)	0,65801(12)	0,0534(10)
C13	0,2386(2)	0,9897(8)	0,58460(12)	0,0524(16)
C14	0,2803(3)	1,0508(13)	0,57626(19)	0,082(2)
C15	0,3149(2)	0,9605(13)	0,5982(2)	0,081(2)
C16	0,30714(13)	0,8030(10)	0,62940(13)	0,0644(11)
C17	0,26411(11)	0,7303(9)	0,64064(9)	0,0443(8)
C18	0,22962(11)	0,8255(8)	0,61743(9)	0,0425(8)
N21	0,60040(9)	0,1910(8)	0,79668(9)	0,0516(8)
C21	0,59410(17)	0,0400(12)	0,76551(17)	0,0590(15)
C22	0,62578(19)	-0,0258(10)	0,74154(16)	0,0559(14)
N22	0,66715(14)	0,0499(9)	0,74684(11)	0,0526(10)
C23	0,71890(11)	0,3152(10)	0,78555(11)	0,0574(10)
C24	0,72845(17)	0,4759(10)	0,81831(19)	0,0564(15)
C25	0,69605(19)	0,5392(12)	0,84127(19)	0,0707(18)
C26	0,65269(17)	0,4465(11)	0,83612(17)	0,0576(13)
C27	0,64265(10)	0,2831(8)	0,80305(9)	0,0425(8)
C28	0,67599(10)	0,2124(9)	0,77744(10)	0,0428(8)
N31	0,49614(13)	0,9461(9)	0,61629(12)	0,0531(10)
C31	0,53765(16)	1,0016(9)	0,60743(15)	0,0479(15)
C32	0,57212(13)	0,9004(13)	0,63088(12)	0,0559(10)
N32	0,56573(10)	0,7428(8)	0,66150(8)	0,0526(8)
C33	0,5140(2)	0,5156(11)	0,70273(18)	0,0690(19)
C34	0,4715(2)	0,4572(12)	0,71383(16)	0,0672(16)
C35	0,4375(2)	0,5410(12)	0,69084(17)	0,0667(17)
C36	0,44541(12)	0,6997(11)	0,65754(12)	0,0635(11)
C37	0,48849(11)	0,7733(9)	0,64768(9)	0,0418(8)
C38	0,52323(12)	0,6783(8)	0,67006(9)	0,0419(8)
N41	0,15190(9)	0,3211(8)	0,49091(8)	0,0490(8)
C41	0,16048(15)	0,4740(9)	0,52183(14)	0,0439(12)
C42	0,12713(18)	0,5262(10)	0,54891(15)	0,0557(15)
N42	0,08647(14)	0,4479(9)	0,54394(11)	0,0541(10)
C43	0,03378(12)	0,1819(10)	0,50333(12)	0,0572(10)
C44	0,02464(18)	0,0227(10)	0,4727(2)	0,0680(18)
C45	0,05691(17)	-0,0248(9)	0,44478(16)	0,0559(15)
C46	0,09811(17)	0,0610(12)	0,45194(15)	0,0576(13)
C47	0,10933(10)	0,2281(9)	0,48464(9)	0,0429(8)
C48	0,07661(10)	0,2863(8)	0,51050(9)	0,0427(8)

Fortsetzung der Tabelle auf Seite 147

Tabelle 9-19: Fraktionale Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope Versetzungsparameter [\AA^2] für **23**.(Fortgesetzt)

Atom	x	y	z	U(eq)
C51	0,36131(13)	0,9532(9)	0,78827(12)	0,0357(10)
C52	0,40531(10)	0,8537(8)	0,78767(9)	0,0381(7)
C53	0,42385(10)	0,6938(8)	0,81739(9)	0,0373(7)
C54	0,39866(11)	0,6208(10)	0,84772(9)	0,0418(8)
C55	0,35470(11)	0,7169(8)	0,84830(9)	0,0411(8)
C56	0,33645(10)	0,8825(10)	0,81866(10)	0,0397(8)
C61	0,34061(12)	1,1132(11)	0,75733(11)	0,0467(9)
C62	0,32242(13)	1,2311(11)	0,73234(12)	0,0596(10)
H62	0,3032	1,3430	0,7116	0,072
C63	0,46950(13)	0,5887(11)	0,81606(11)	0,0476(9)
C64	0,50567(16)	0,5001(9)	0,81505(16)	0,0473(14)
H64	0,5371	0,4599	0,8114	0,057
C65	0,32724(12)	0,6220(12)	0,87954(11)	0,0503(9)
C66	0,3053(2)	0,5488(13)	0,90264(17)	0,0684(16)
C71	0,39141(14)	0,5494(9)	0,49982(13)	0,0386(10)
C72	0,34749(10)	0,6390(10)	0,50021(9)	0,0417(8)
C73	0,32803(10)	0,8022(9)	0,47082(9)	0,0397(8)
C74	0,35340(11)	0,8793(10)	0,44061(9)	0,0398(7)
C75	0,39741(10)	0,7949(8)	0,43956(8)	0,0379(7)
C76	0,41585(10)	0,6292(10)	0,46888(9)	0,0415(8)
C81	0,41175(12)	0,4031(12)	0,53055(10)	0,0439(8)
C82	0,43003(12)	0,2725(11)	0,55478(11)	0,0575(10)
H82	0,4447	0,1680	0,5742	0,069
C83	0,28253(13)	0,9071(11)	0,47210(11)	0,0449(9)
C84	0,24721(18)	0,9884(9)	0,47396(18)	0,0573(16)
C85	0,42464(13)	0,8919(12)	0,40864(12)	0,0505(10)
C86	0,44564(18)	0,9887(10)	0,38571(18)	0,0630(16)

Tabelle 9-20: Fraktionale Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope Versetzungsparameter [\AA^2] für **25**.

Atom	x	y	z	U(eq)
O1	0,1388(3)	0,12315(13)	0,91399(17)	0,0911(6)
C1	0,0084(4)	0,2335(2)	1,1070(3)	0,0839(7)
C2	0,1733(3)	0,14703(15)	1,0528(2)	0,0612(5)
C3	0,3834(3)	0,09329(18)	1,1764(2)	0,0769(7)
C4	0,0310(3)	0,02197(18)	0,5625(2)	0,0687(6)
H1	0,076(4)	0,054(2)	0,664(3)	0,103

Tabelle 9-21: Fraktionale Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope Versetzungsparameter [\AA^2] für **28**.

Atom	x	y	z	U(eq)
O1	0,27135(17)	0,59506(14)	0,46441(11)	0,0725(5)
C1	0,2534(3)	0,8830(2)	0,45468(18)	0,0764(6)
C2	0,2165(2)	0,71944(19)	0,50289(14)	0,0533(4)
C3	0,1059(3)	0,7174(2)	0,59985(17)	0,0726(6)
C4	0,3265(2)	0,3114(2)	0,26602(17)	0,0639(5)
H1	0,312(3)	0,392(2)	0,326(2)	0,096
C5	0,3415(3)	0,2129(2)	0,1916(2)	0,0721(5)
H2	0,348(3)	0,135(3)	0,131(2)	0,108

Tabelle 9-22: Fraktionale Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope Versetzungsparameter [\AA^2] für **30**.

Atom	x	y	z	U(eq)
O1	0,3830(3)	0,84459(16)	0,87679(15)	0,0627(5)
C1	0,5270(4)	0,7814(2)	1,0638(2)	0,0621(6)
C2	0,5149(4)	1,0419(3)	0,7913(2)	0,0629(6)
C3	0,0590(5)	0,5513(3)	0,5566(3)	0,0652(6)
H1	0,148(4)	0,634(3)	0,645(3)	0,089(7)

Tabelle 9-23: Fraktionale Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope Versetzungsparameter [\AA^2] für **33**.

Atom	x	y	z	U(eq)
N1	0,0496(2)	0,60399(17)	0,67005(7)	0,0602(4)
C1	-0,1415(3)	0,53265(19)	0,69946(9)	0,0584(4)
C2	-0,1891(3)	0,52395(19)	0,78286(10)	0,0603(4)
C3	-0,0352(3)	0,5922(2)	0,83847(9)	0,0642(5)
C4	0,1618(3)	0,6650(2)	0,80989(9)	0,0638(5)
C5	0,1969(2)	0,66848(19)	0,72591(10)	0,0613(4)
C6	-0,0029(3)	0,0662(3)	0,48096(9)	0,0801(6)
H6	-0,0011	0,1957	0,4567	0,096
C7	0,4196(3)	0,5121(3)	0,52006(9)	0,0802(6)
H7	0,2506	0,5537	0,5385	0,096

Tabelle 9-24: Fraktionale Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope Versetzungsparameter [\AA^2] für **37**.

Atom	x	y	z	U(eq)
C1	0,4387(3)	0,5548(3)	0,44717(17)	0,0541(5)
H1	0,341(3)	0,638(2)	0,3597(19)	0,061(5)
N10	0,7718(2)	0,60219(19)	-0,06184(14)	0,0513(5)
C11	0,8212(3)	0,4932(2)	0,08313(16)	0,0497(5)
C12	0,9541(3)	0,6086(2)	-0,14719(15)	0,0443(5)
C13	0,90556(15)	0,72858(18)	-0,31136(9)	0,0570(5)
N20	0,10932(14)	0,87098(13)	0,13846(8)	0,0454(4)
C21	0,22499(14)	0,90705(13)	0,01415(8)	0,0463(5)
C22	-0,1197(2)	0,9643(2)	0,12569(14)	0,0406(5)
C23	-0,2559(3)	0,9283(3)	0,26301(17)	0,0627(6)

Tabelle 9-25: Fraktionale Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope Versetzungsparameter [\AA^2] für **39**.

Atom	x	y	z	U(eq)
N11	0,7554(2)	0,61277(19)	0,01941(16)	0,0707(6)
C11	0,6983(2)	0,4898(2)	0,01054(15)	0,0656(7)
C12	0,7892(3)	0,3803(2)	-0,0012(2)	0,0697(6)
N12	0,9340(2)	0,38788(19)	-0,00604(18)	0,0720(6)
C13	0,9911(3)	0,5105(2)	0,00166(17)	0,0642(7)
C14	0,9003(2)	0,6194(2)	0,0149(2)	0,0684(6)
C15	0,5364(2)	0,4785(3)	0,0120(2)	0,0837(8)
C16	1,1526(2)	0,5231(2)	-0,00463(19)	0,0824(8)
N21	0,86525(18)	0,40412(17)	0,25716(16)	0,0630(5)
C21	0,9288(2)	0,2834(2)	0,24912(19)	0,0587(6)
N22	0,6989(2)	0,17069(19)	0,25076(18)	0,0736(6)
C22	0,8434(3)	0,1700(2)	0,2468(2)	0,0747(7)
C23	0,6346(2)	0,2900(2)	0,25676(18)	0,0592(6)
C24	0,7199(2)	0,4043(2)	0,26015(18)	0,0625(6)
C25	1,0905(2)	0,2788(3)	0,2420(2)	0,0815(8)
C26	0,4725(2)	0,2959(3)	0,2584(3)	0,0786(7)

Tabelle 9-26: Fraktionale Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope Versetzungsparameter [\AA^2] für **41**.

Atom	x	y	z	U(eq)
N1	0,3572(5)	0,20578(15)	0,19737(14)	0,0505(8)
C2	0,2951(5)	0,2736(2)	0,27101(16)	0,0461(8)
C3	0,3892(6)	0,3819(2)	0,27769(18)	0,0545(9)
C4	0,5494(6)	0,4211(2)	0,20899(18)	0,0544(9)
C5	0,6162(6)	0,3521(2)	0,13231(17)	0,0494(8)
C6	0,5120(6)	0,2454(2)	0,13178(17)	0,0507(8)
C7	0,1200(7)	0,2279(2)	0,34413(19)	0,0597(9)
C8	0,7905(7)	0,3897(3)	0,0561(2)	0,0661(10)
C9	0,0454(8)	0,0258(2)	0,0360(2)	0,0663(10)
H9	0,129(7)	0,069(3)	0,097(2)	0,087(10)

Tabelle 9-27: Fraktionale Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope Versetzungsparameter [\AA^2] für **42**.

Atom	x	y	z	U(eq)
N11	0,7332(6)	-0,0773(2)	0,1750(6)	0,0436(15)
C12	0,7940(7)	-0,0727(3)	0,3153(8)	0,0438(18)
C13	0,8112(7)	-0,0096(3)	0,3867(8)	0,0484(19)
C14	0,7658(7)	0,0499(3)	0,3077(8)	0,0433(17)
C15	0,7039(6)	0,0463(3)	0,1634(8)	0,0367(17)
C16	0,6879(7)	-0,0188(3)	0,1001(7)	0,0412(18)
C17	0,8419(7)	-0,1386(3)	0,3953(7)	0,061(2)
C18	0,6506(7)	0,1096(3)	0,0734(7)	0,0500(19)
N21	0,3082(6)	0,0635(2)	0,2703(5)	0,0439(16)
C22	0,1658(8)	0,0553(3)	0,2093(7)	0,0411(17)
C23	0,1036(7)	-0,0090(3)	0,1950(7)	0,0454(18)
C24	0,1854(8)	-0,0668(3)	0,2474(7)	0,0464(18)
C25	0,3293(8)	-0,0603(3)	0,3090(7)	0,0415(18)
C26	0,3869(7)	0,0067(2)	0,3191(7)	0,0405(18)
C27	0,0819(7)	0,1188(3)	0,1565(7)	0,0557(19)
C28	0,4278(8)	-0,1207(3)	0,3674(8)	0,061(2)
C1	0,9152(11)	0,2511(3)	0,3862(9)	0,076(3)
C2	0,7902(11)	0,2421(3)	0,3681(11)	0,078(3)
O1	0,4276(5)	0,2028(2)	0,2633(5)	0,0548(14)
H3	0,373(7)	0,223(3)	0,328(7)	0,066
H4	0,396(7)	0,164(3)	0,267(7)	0,066
O2	0,3050(6)	0,28456(19)	0,4532(5)	0,0572(15)
H5	0,371(6)	0,293(3)	0,572(7)	0,069
H6	0,301(8)	0,317(3)	0,419(7)	0,069

Tabelle 9-28: Fraktionale Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope Versetzungsparameter [\AA^2] für **45**.

Atom	x	y	z	U(eq)
O1	0,2214(4)	0,6564(2)	0,5067(2)	0,0745(9)
C2	0,2639(8)	0,4820(4)	0,4646(2)	0,0658(10)
C3	0,1693(11)	0,9681(6)	0,8037(3)	0,0764(12)
H5	0,016(12)	1,042(6)	0,834(3)	0,122(17)
C4	0,3292(12)	0,8691(6)	0,7650(3)	0,0799(12)
H6	0,47(2)	0,818(12)	0,740(8)	0,25(4)

Tabelle 9-29: Fraktionale Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope Versetzungsparameter [\AA^2] für **49**.

Atom	x	y	z	U(eq)
O1	0,0000	0,30860(12)	0,11683(11)	0,0291(4)
H1	0,0000	0,325(3)	0,051(3)	0,044
H2	0,051(3)	0,271(3)	0,134(3)	0,044
H3	0,0000	0,360(4)	0,150(4)	0,044
O2	0,18345(7)	0,18345(7)	0,18345(7)	0,0286(4)
H4	0,216(2)	0,216(2)	0,216(2)	0,043
H5	0,162(2)	0,128(2)	0,220(2)	0,043
O3	0,0000	0,5000	0,2500	0,0292(6)
H6	0,0000	0,447(3)	0,211(4)	0,044
C1	0,0000	0,0000	0,0000	0,0518(18)
H7	0,0000	0,049(6)	0,086(5)	0,078
C2	0,2500	0,5000	0,0000	0,113(3)
H8	0,2986	0,5000	0,0687	0,170
H9	0,2014	0,5000	0,0687	0,170

Tabelle 9-30: Fraktionale Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope Versetzungsparameter [\AA^2] für **50**.

Atom	x	y	z	U(eq)
O1	0,0000	0,30797(18)	0,11699(17)	0,0358(6)
H1	0,0000	0,322(5)	0,043(5)	0,054
H2	0,056(4)	0,274(4)	0,146(4)	0,054
H3	0,0000	0,367(7)	0,154(6)	0,054
O2	0,18388(11)	0,18388(11)	0,18388(11)	0,0359(7)
H4	0,223(3)	0,223(3)	0,223(3)	0,054
H5	0,160(4)	0,126(4)	0,220(4)	0,054
O3	0,0000	0,5000	0,2500	0,0364(10)
H6	0,0000	0,441(5)	0,201(6)	0,055
X1	0,0000	0,0000	0,0000	0,050
C1	0,0000	0,0000	0,0521(17)	0,050
C2	0,0000	0,0335(11)	0,0400(13)	0,050
C3	0,259(2)	0,4512(11)	0,0000	0,096(12)
C4	0,2982(9)	0,5000	0,0000	0,23(5)

Tabelle 9-31: Fraktionale Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope Versetzungsparameter [\AA^2] für **51**.

Atom	x	y	z	U(eq)
O1	0,3750	0,3750	0,3750	0,0324(8)
H1	0,346(2)	0,346(2)	0,346(2)	0,049
O2	0,28279(7)	0,28279(7)	0,28279(7)	0,0319(5)
H2	0,310(3)	0,310(3)	0,310(3)	0,048
H3	0,2909(14)	0,2909(14)	0,236(2)	0,048
O3	0,31764(5)	0,31764(5)	0,12967(7)	0,0307(4)
H4	0,3089(15)	0,3089(15)	0,176(3)	0,046
H5	0,3341(16)	0,2801(16)	0,1082(15)	0,046
H6	0,3510(18)	0,3510(18)	0,129(2)	0,046
C1	0,160(4)	0,160(4)	0,160(4)	0,17(4)
C2	0,0831(16)	0,0831(16)	0,0831(16)	0,25(8)
C3	0,1250	0,1250	0,030(6)	0,23(17)
H10	0,1250	0,1250	0,1250	0,5(4)

Tabelle 9-32: Fraktionale Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope Versetzungsparameter [\AA^2] für **52**.

Atom	x	y	z	U(eq)
O1	0,3750	0,3750	0,3750	0,0359(6)
H1	0,3486(17)	0,3486(17)	0,3486(17)	0,054
O2	0,28272(5)	0,28272(5)	0,28272(5)	0,0370(4)
H2	0,3171(19)	0,3171(19)	0,3171(19)	0,056
H3	0,2919(12)	0,2919(12)	0,2409(19)	0,056
O3	0,31760(4)	0,31760(4)	0,12957(5)	0,0366(3)
H4	0,3064(12)	0,3064(12)	0,179(2)	0,055
H5	0,3339(13)	0,2815(14)	0,1081(13)	0,055
H6	0,3514(12)	0,3514(12)	0,1293(18)	0,055
C1	0,1681(10)	0,1681(10)	0,1681(10)	0,31(4)
C2	0,0797(7)	0,0797(7)	0,0797(7)	0,27(5)
C3	0,1250	0,1250	0,1250	0,18(2)
C4	0,2500	0,2500	0,5000	0,0544(15)
H11	0,2168(15)	0,2168(15)	0,5332(15)	0,050
H12	0,1973(19)	0,2326(19)	0,480(2)	0,050

Tabelle 9-33: Fraktionale Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope Versetzungsparameter [\AA^2] für **53**.

Atom	x	y	z	U(eq)
O1	0,3333	0,6667	0,1382(3)	0,0280(7)
H1	0,3333	0,6667	0,063(9)	0,042
H2	0,299(2)	0,597(4)	0,159(5)	0,042
O2	0,13016(10)	0,2603(2)	0,0000	0,0281(6)
H3	0,059(5)	0,223(4)	0,0000	0,042
H4	0,153(3)	0,307(5)	0,063(6)	0,042
O3	0,0000	0,38760(12)	0,35997(19)	0,0272(5)
H5	0,0000	0,452(4)	0,359(5)	0,041
H6	0,058(4)	0,394(3)	0,333(4)	0,041
H7	0,0000	0,381(4)	0,446(5)	0,041
O4	0,20945(7)	0,41890(13)	0,22274(19)	0,0279(5)
H8	0,243(3)	0,486(5)	0,204(5)	0,042
H9	0,148(4)	0,406(3)	0,268(4)	0,042
H10	0,188(3)	0,376(5)	0,161(7)	0,042
C1	0,5000	0,5000	0,0000	0,045(2)
H11	0,5198	0,5739	0,0582	0,068
C2	0,3333	0,6667	0,5000	0,058(3)
H12	0,4006	0,7338	0,5564	0,086
C3	0,0714(3)	0,1429(5)	0,5000	0,083(6)
H13	0,1165	0,2331	0,5000	0,125
C4	0,0000	0,0000	0,301(3)	0,092(10)
C5	0,0619(5)	0,1237(10)	0,362(2)	0,122(6)

9.3 Zusätzliche Abbildungen

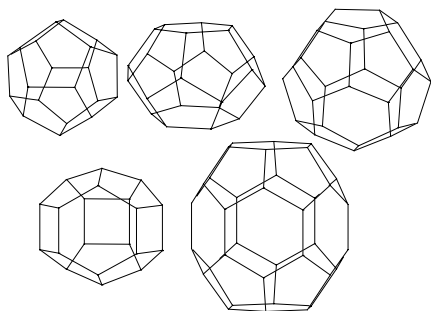


Abbildung 6-1: Käfige

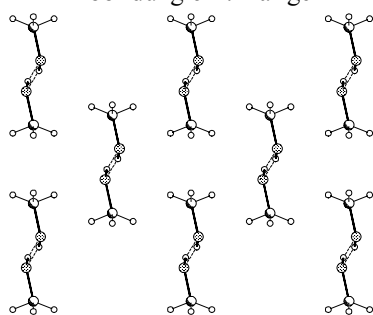


Abbildung 5-45: 44

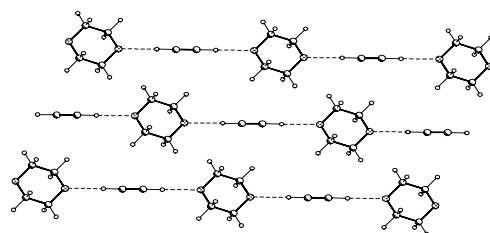


Abbildung 5-13: 30

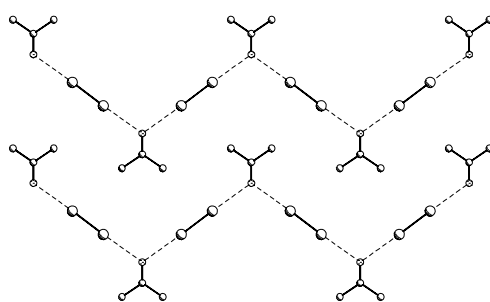


Abbildung 5-9: 29

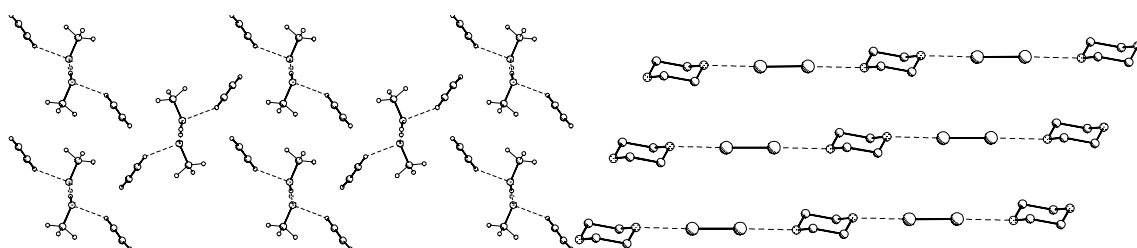


Abbildung 5-47: 45

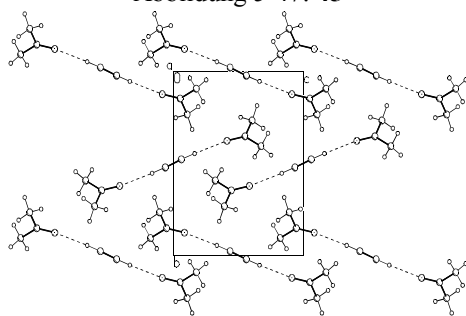


Abbildung 5-7 links: 25

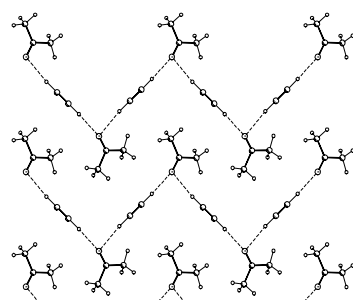


Abbildung 5-8: 28

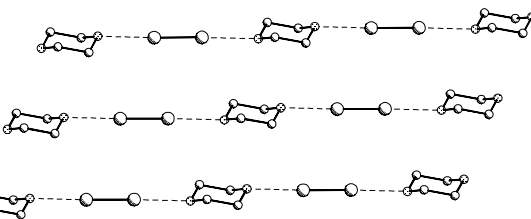


Abbildung 5-14: 31

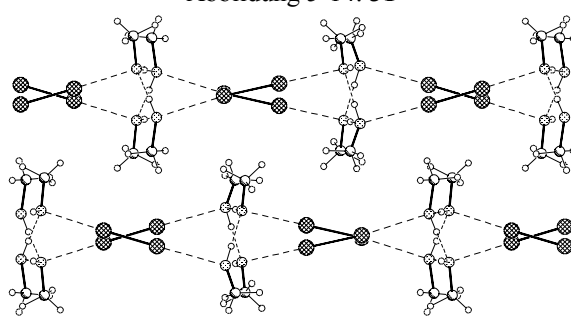


Abbildung 5-51: 46

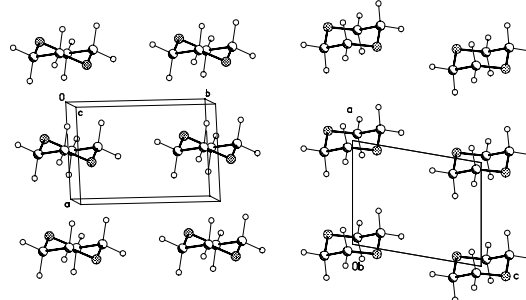


Abbildung 5-15: 30, 32

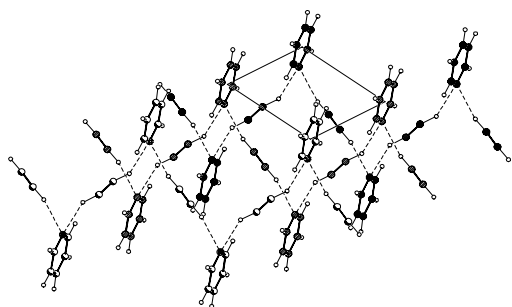


Abbildung 5-19: 33

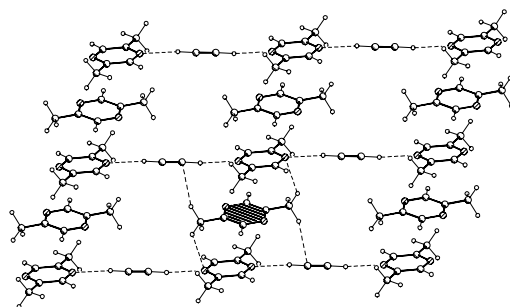


Abbildung 5-27: 37

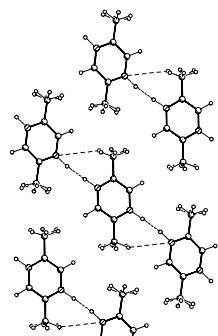


Abbildung 5-31: 40

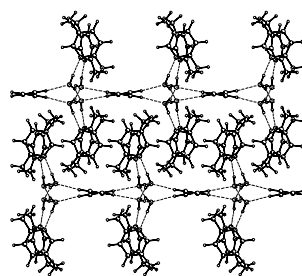


Abbildung 5-41: 42

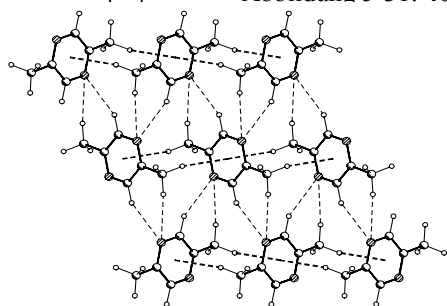


Abbildung 5-29: 38

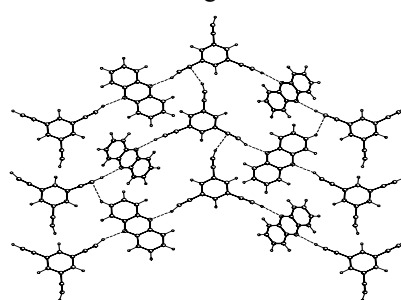


Abbildung 4-3: 22

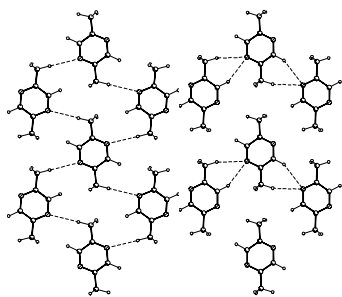


Abbildung 5-30: 39

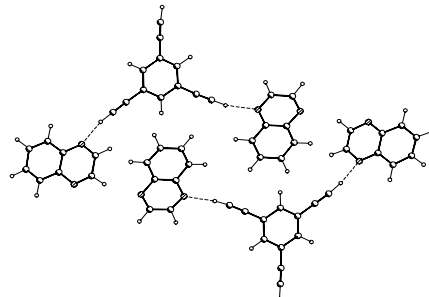


Abbildung 4-4: 23

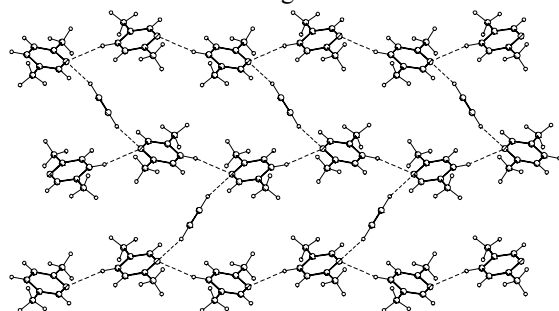


Abbildung 5-34: 41

9.4 Literatur

- [1] G. R. Desiraju, *Nature (London)* **2001**, 412, 397.
- [2] A. Gavezzotti, *Crystallography reviews* **1998**, 7, 7.
- [3] G. R. Desiraju, T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond*, Oxford University Press, New York, **1999**.
- [4] H. B. Bürgi, J. D. Dunitz in *Structure Correlation, Vol. 1* (Hrgs.: H. B. Bürgi, J. D. Dunitz), VCH, Weinheim, **1994**, S. 163.
- [5] I. J. Bruno, J. C. Cole, J. P. M. Lommerse, R. S. Rowland, R. Taylor, M. L. Verdonk, J., *J. Computer Aides Mol. Des.* **1997**, 525.
- [6] Isostar, *Version 1.4*, Cambridge Crystallographic Data Centre, **2001**.
- [7] M. Nishi, M. Hirota, Y. Umezawa, *The CH/ π interaction*, Wiley, New York, **1998**.
- [8] H.-C. Weiß, Dissertation, Universität Essen, Essen, **1999**.
- [9] G. A. Jeffrey, *An introduction to hydrogen bonding*, Oxford University Press, Oxford, **1997**.
- [10] G. A. Jeffrey, W. Saenger, *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, Springer, Berlin, **1994**.
- [11] F. H. Allen, O. Kennard, *Chemical Design Automation News* **1993**, 8, 31.
- [12] G. R. Desiraju, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2541.
- [13] B. Lutz, J. A. Kanters, J. van der Maas, J. Kroon, T. Steiner, *J. Mol. Struct.* **1998**, 440, 81.
- [14] G. Ferguson, K. M. S. Islam, *J. Chem. Soc. B* **1966**, 593.
- [15] P. J. Stang, C. M. Crittall, A. M. Arif, M. Karni, Y. Apeloig, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7461.
- [16] E. B. Shamuratov, A. S. Batsanov, Y. T. Struchkov, A. Shukurov, A. S. Makhsumov, V. K. Sabirov, *Zh. Strukt. Khim.* **1991**, 32, 144.
- [17] M. Cygler, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1979**, 35, 195.
- [18] K. Kanematsu, A. Nishizaki, Y. Sato, M. Shiro, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 4967.
- [19] D. C. R. Hockless, I. R. Whittall, M. G. Humphrey, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1996**, 52, 3222.

- [20] H.-C. Weiss, D. Bläser, R. Boese, B. M. Doughan, M. M. Haley, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1997**, 1703.
- [21] U. Bunz, K. P. C. Volhardt, J. S. Ho, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1648.
- [22] C. T. Ahn, S.-K. Choi, *J. Korean Chem. Soc.* **1993**, *37*, 473.
- [23] H. E. Zimmerman, Z. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5245.
- [24] M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 120.
- [25] F. H. Herbstein, *Acta Chimica Hungaria - Models in Chemistry* **1993**, *130*, 377.
- [26] E. Weber, M. Hecker, E. Koepp, W. Orlia, M. Czugler, I. Csöreg, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1988**, 1251.
- [27] A. Anthony, G. R. Desiraju, R. K. R. Jetti, S. S. Kuduva, N. N. L. Madhavi, A. Nangia, R. Thaimattam, V. R. Thalladi, *Crystal Engineering* **1998**, *1*, 1.
- [28] BrukerAXS, *XPREP - Reciprocal space exploration*, Vers. 6.12, **2001**.
- [29] M. Ohkita, T. Suzuki, K. Nakatani, T. Tsuji, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2001**, 1454.
- [30] A. M. DeLaat, B. S. Ault, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4232.
- [31] M.-L. H. Jeng, B. S. Ault, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 5426.
- [32] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, *Version 6. 2001 Electronic Release*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2001**.
- [33] R. Boese, M. Nussbaumer in *Organic Crystal Chemistry* (Hrsg.: J. B. Garbarczyk, D. W. Jones), Oxford University Press, Oxford, **1994**, S. 20.
- [34] BrukerAXS, *RLATT Reciprocal Lattice Viewer*, Vers. 3.0, **2000**.
- [35] M. T. Kirchner, *Kristallzucht, Messtrategien, Kristallkonstruktion und Polymorphie* (Essen), Die Wiederentdeckung des reziproken Raumes - Ansätze zur Kombination von Kristallzucht und Diffraktometrie (**2001**).
- [36] J. Benet-Buchholz, Dissertation, Universität Essen, Essen, **1999**.
- [37] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, New York, **1995**.
- [38] D. R. Allan, S. J. Clark, R. M. Ibberson, S. Parsons, C. R. Pulham, L. Sawyer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1999**, 751.
- [39] A. Sarkar, K. Komatsu, S. Okada, H. Matsuda, H. Nakanishi, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1998**, *54*, 1519.

-
- [40] A. I. Kitaigorodsky, *Mixed Crystals, Vol. 33*, Springer, Berlin, **1984**.
- [41] O. Hassel, K. O. Strømme, *Acta Chem. Scand.* **1959**, *13*, 275.
- [42] A. C. Legon, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2850.
- [43] O. Hassel, *Science (Washington, D. C., 1883-)* **1970**, *170*, 497.
- [44] O. Hassel, K. O. Strømme, *Acta Chem. Scand.* **1954**, *8*, 873.
- [45] J. Buschmann, E. Müller, P. Luger, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1986**, *C42*, 873.
- [46] A. Gehrke, Dissertation, Universität Essen, Essen, **2000**.
- [47] R. Fourme, D. Andre, M. Renaud, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1971**, *27*, 1275.
- [48] G. J. Piermarini, A. D. Mighell, C. E. Weir, S. Block, *Science (Washington, D. C., 1883-)* **1969**, *165*, 1250.
- [49] D. Mootz, H.-G. Wussow, *J. Chem. Phys.* **1981**, *75*, 1517.
- [50] R. Boese, D. Bläser, M. T. Kirchner, in Vorbereitung, **2002**.
- [51] R. C. Weast, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 58 Aufl., CRC Press, Cleveland, **1978**.
- [52] V. R. Thalladi, A. Gehrke, R. Boese, *New J. Chem.* **2000**, *24*, 463.
- [53] Sigma-Aldrich, *Aldrich Katalog*, Sigma-Aldrich Chemie GmbH, **2000**.
- [54] T. L. Nguyen, A. Scott, B. Dinkelmeyer, F. W. Fowler, J. W. Lauher, *New J. Chem.* **1998**, 129.
- [55] K. J. Tauer, W. N. Lipscomb, *Acta Crystallogr.* **1952**, *5*, 606.
- [56] B. H. Torrie, S.-X. Weng, *Mol. Phys.* **1989**, *67*, 575.
- [57] K. Krynicki, J. G. Powles, *Proc. Phys. Soc.* **1964**, *83*, 983.
- [58] S. K. Garg, D. W. Davidson, *J. Chem. Phys.* **1973**, *58*, 1898.
- [59] D. R. Allan, S. J. Clark, M. J. P. Brugmans, G. J. Ackland, W. L. Vos, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1998**, *58*, 809.
- [60] P. Robyr, B. H. Meier, P. Fischer, R. R. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5315.
- [61] M. Nussbaumer, Dissertation, Universität Essen, Essen, **1996**.
- [62] R. Tycko, G. Dabbagh, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3592.
- [63] P. Groth, O. Hassel, *Acta Chem. Scand.* **1964**, *18*, 402.

-
- [64] A. Chardin, C. Laurence, M. Berthelot, *J. Chem. Res., Synop.* **1996**, 332.
- [65] P. v. d. Sluis, A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **1990**, 46, 194.
- [66] A. L. Spek, *PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool*, Utrecht, **2001**.
- [67] Römpp Lexikon Chemie, *Version 2.0*, Thieme, **1999**.
- [68] H. Davy, *Philos. Trans. R. Soc. London, A* **1811**, 101, 1.
- [69] M. von Stackelberg, *Naturwissenschaften* **1949**, 36, 327.
- [70] W. F. Claussen, *J. Chem. Phys.* **1951**, 19, 662.
- [71] M. von Stackelberg, H. R. Müller, *J. Chem. Phys.* **1951**, 19, 1319.
- [72] M. von Stackelberg, H. R. Müller, *Naturwissenschaften* **1951**, 38, 456.
- [73] W. F. Claussen, *J. Chem. Phys.* **1951**, 19, 1425.
- [74] M. von Stackelberg, M. Müller, *Z. Elektrochem.* **1954**, 58, 25.
- [75] M. von Stackelberg, W. Meinhold, *Z. Elektrochem.* **1954**, 58, 40.
- [76] M. von Stackelberg, M. Friibuss, *Z. Elektrochem.* **1954**, 58, 99.
- [77] M. von Stackelberg, *Z. Elektrochem.* **1954**, 58, 104.
- [78] M. von Stackelberg, W. Jahns, *Z. Elektrochem.* **1954**, 58, 162.
- [79] M. von Stackelberg, B. Meuthen, *Z. Elektrochem.* **1958**, 62, 40.
- [80] G. A. Jeffrey, R. K. McMullan, *Prog. Inorg. Chem.* **1967**, 8, 43.
- [81] J. A. Ripmeester, J. A. Tse, C. I. Ratcliffe, B. M. Powell, *Nature (London)* **1987**, 325, 135.
- [82] J. A. Ripmeester, C. A. Ratcliffe, D. D. Klug, J. S. Tse, *First international conference on natural gas hydrates*, S. 161 (**1994**).
- [83] E. D. Sloan, *Clathrate hydrates of natural gases*, Dekker, New York, **1997**.
- [84] K. A. Udachin, C. I. Ratcliffe, G. D. Enright, J. A. Ripmeester, *Supramolecular Chemistry* **1997**, 8, 173.
- [85] R. L. Kleinberg, P. G. Brewer, *American Scientist* **2001**, 89, 244.
- [86] H. E. King, J. L. Hutter, M. Y. Lin, T. Sun, *J. Chem. Phys.* **2000**, 112, 2523.
- [87] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 77 Aufl., CRC Press, Cleveland, **1996**.

-
- [88] BrukerAXS, *Gemini Twinning Solution Program Suite*, Vers. 1.02, **2000**.
- [89] L. Pauling, R. E. Marsch, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1952**, 38.
- [90] R. K. McMullan, G. A. Jeffrey, *J. Chem. Phys.* **1965**, 42, 2725.
- [91] T. C. W. Mak, R. K. McMullan, *J. Chem. Phys.* **1965**, 42, 2732.
- [92] F. Hollander, G. A. Jeffrey, *J. Chem. Phys.* **1977**, 66, 4699.
- [93] R. K. McMullan, Å. Kvik, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1990**, 46, 390.
- [94] C. Gutt, B. Asmussen, W. Press, M. R. Johnson, Y. P. Handa, J. S. Tse, *J. Chem. Phys.* **2000**, 113, 4713.
- [95] K. A. Udachin, J. A. Ripmeester, *Nature (London)* **1999**, 397, 420.
- [96] K. A. Udachin, C. I. Ratcliffe, J. A. Ripmeester, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2001**, 40, 1303.
- [97] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, Teubner, Stuttgart, **1996**.
- [98] C. Gutt, W. Press, A. Huller, J. S. Tse, H. Casalta, *J. Chem. Phys.* **2001**, 114, 4160.
- [99] H. Jagodzinski, F. Frey in *Reciprocal space, Vol. B* (Hrgs.: U. Shmueli), IUCr, Kluwer, Dordrecht, **2001**.
- [100] C. A. Koh, R. P. Wisbey, X. P. Wu, R. E. Westacott, A. K. Soper, *J. Chem. Phys.* **2000**, 113, 6390.

9.5 Beteiligung an Publikationen

- [1] M. T. Kirchner, H. G. M. Edwards, D. Lucy, A. M. Pollard, Ancient and modern specimens of human teeth: A Fourier transform Raman spectroscopic study, *Journal of Raman Spectroscopy* **28** (1997) 171.
- [2] L. Weber, E. Dobbert, R. Boese, M. T. Kirchner, D. Bläser, Preparation, structure and reactivity of 2-chloro-, 2-fluoro- and 2-iodo-2,3-dihydro-1H-1,3,2-diazaboroles, *European Journal of Inorganic Chemistry* (1998) 1145.
- [3] R. Boese, M. T. Kirchner, J. D. Dunitz, G. Filippini, A. Gavezzotti, Solid-state behaviour of the dichlorobenzenes: Actual, semi- virtual and virtual crystallography, *Helvetica Chimica Acta* **84** (2001) 1561.
- [4] R. Boese, G. R. Desiraju, R. K. R. Jetti, M. T. Kirchner, I. Ledoux, V. R. Thalladi, J. Zyss, Crystal structures and packing of 2,4,6-tris(4-fluorophenoxy)- 1,3,5-triazine and 2,4,6-tris(3,4-dimethylphenoxy)- 1,3,5- triazine. New materials for octupolar nonlinear optics, *Structural Chemistry* **13** (2002) 321.

9.6 Lebenslauf

Michael Thomas Kirchner

Geburtsdatum:	21. Februar 1971
Geburtsort:	Johannesburg, Südafrika
1977	Rückkehr nach Deutschland
1977 - 1981	Besuch der Grundschule in Essen-Horst
1981 - 1990	Besuch des Gymnasiums in Essen-Stadtwald, Abitur
1990 - 1991	Zivildienst im Krankenhaus Hyssenstift
1991 - 1997	Chemiestudium in Essen
1993	Diplomvorprüfungen DII in Essen
1997	Diplomprüfungen DII in Essen
1997	Anfertigung der Diplomarbeit mit dem Thema „Halogen-Halogenwechselwirkungen in <i>para</i> -dihalogensubstituierten Benzenen“ im Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen unter der Anleitung von Prof. Dr. R. Boese.
1998-2002	Anfertigung der Promotionsarbeit mit dem Thema „Kokristallisation mit schwachen und starken Wasserstoffbrücken: Addukte, Netzwerke, Interkalate und Clathrate“ im Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen unter der Anleitung von Prof. Dr. R. Boese.